

**Министерство образования и науки Российской Федерации**  
федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

Школа Инженерная школа ядерных технологий

Направление подготовки (специальность) 03.03.02 «Физика»

Отделение школы (НОЦ) Отделение экспериментальной физики

**БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА**

Тема работы
<b>Влияние концентрации водорода на удельное электрическое сопротивление циркония: расчеты из первых принципов</b>

УДК 669.296:669.788:537.311.3

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
150Б41	Тан Цичэн		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент ОЭФ ИЯТШ ТПУ	Святкин Л.А.			

**КОНСУЛЬТАНТЫ:**

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН ШИП ТПУ	Черепанова Н.В.	к.ф.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОКД	Ларионова Е.В.	к.х.н.		

**ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:**

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Руководитель ОЭФ ИЯТШ	Лидер А.М.	д.т.н.		

Томск – 2018 г.

## Запланированные результаты обучения по программе

<b>Код результата</b>	<b>Результат обучения (выпускник способен)</b>	<b>Требования ФГОС, критериев и/или заинтересованных сторон</b>
<i>Общекультурные компетенции</i>		
<b>Р1</b>	Использовать основные этапы и закономерности исторического развития общества, основы философских, экономических, правовых знаний для формирования мировоззренческой, гражданской позиций и использования в различных сферах жизнедеятельности	Требования ФГОС3+  (ОК-1, ОК-2, ОК-3, ОК-4)
<b>Р2</b>	К самоорганизации и самообразованию, работать в коллективе, к коммуникации в устной и письменной формах, в том числе на иностранном языке, толерантно воспринимать социальные, этические и культурные различия, использовать методы и средства физической культуры, приёмы первой помощи и методы защиты в условиях ЧС.	Требования ФГОС3+  (ОК-5,ОК-6,ОК-7, ОК-8, ОК-9)
<i>Общепрофессиональные компетенции</i>		
<b>Р3</b>	Использовать в профессиональной деятельности базовые естественнонаучные знания, современные концепции и ограничения естественных наук, использовать фундаментальные знания разделов общей и теоретической физики, математики для создания моделей и решения типовых профессиональных задач, в том числе с использованием знаний профессионального иностранного языка.	Требования ФГОС3+  (ОПК-1, ОПК-2, ОПК-3, ОПК-7)
<b>Р4</b>	Понимать сущность и значение информации, соблюдать основные требования информационной безопасности, использовать методы, способы, средства получения и хранения информации, решать стандартные задачи на основе информационной и библиографической культуры.	Требования ФГОС3+  (ОПК-4,ОПК-5, ОПК-6)
<b>Р5</b>	Получить организационно-управленческие навыки при работе в научных группах, критически переосмысливать накопленный опыт, изменять при необходимости профиль своей профессиональной деятельности, нести ответственность за последствия своей инженерной деятельности.	Требования ФГОС3+  (ОПК-8, ОПК-9)

<i>Профессиональные компетенции</i>		
<b>Р6</b>	<u>Научно-исследовательская деятельность</u> Проводить научные теоретические и экспериментальные исследования в областях: материаловедения, атомной и ядерной физики, водородной энергетики, физики плазмы с помощью современной приборной базы с использованием специализированных знаний физики и освоенных профильных дисциплин.	Требования ФГОСЗ+ (ПК-1, ПК-2)
<b>Р7</b>	<u>Научно-инновационная деятельность</u> Применять на практике профессиональные знания теории и методов физических исследований, а также профессиональные знания и умения в результате освоения профильных дисциплин для проведения физических исследований в инновационных областях науки, используя современные методы обработки, анализа и синтеза информации.	Требования ФГОСЗ+ (ПК-3, ПК-4, ПК-5)
<b>Р8</b>	<u>Организационно-управленческая</u> Использовать на практике теоретические основы организации и планирования физических исследований, участвовать в подготовке и составлении научной документации по установленной форме, понимать и применять на практике методы управления в сфере природопользования	Требования ФГОСЗ+ (ПК-6, ПК-7, ПК-8)
<b>Р9</b>	<u>Педагогически-просветительская</u> Проектировать, организовывать, анализировать педагогическую деятельность, владеть последовательностью изложения материала с использованием междисциплинарных связей физики с другими дисциплинами, участвовать в информационно-образовательных мероприятиях по пропаганде и распространению научных знаний	Требования ФГОСЗ+ (ПК-9)

**Министерство образования и науки Российской Федерации**  
федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Школа Инженерная школа ядерных технологий

Направление подготовки (специальность) 03.03.02 «Физика»

Отделение школы (НОЦ) Отделение экспериментальной физики

УТВЕРЖДАЮ:

Руководитель ООП

\_\_\_\_\_ Лидер А.М.

(Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

### ЗАДАНИЕ

#### на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

бакалаврской работы
---------------------

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
150Б41	Тан Цичэн

Тема работы:

<b>Влияние концентрации водорода на удельное электрическое сопротивление циркония: расчеты из первых принципов</b>	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	02.02.2018 г., 618/с

Срок сдачи студентом выполненной работы:	
------------------------------------------	--

### ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<p><b>Исходные данные к работе</b></p> <p><i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i></p>	<p>Удельное электрическое сопротивление системы Zr-H.</p>
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------

<p><b>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</b></p> <p><i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Обзор литературных источников;</li> <li>– Оптимизация атомной структуры и релаксация решетки циркония и системы Zr-H при различной концентрации водорода;</li> <li>– Расчет электронной структуры системы Zr-H при различной концентрации водорода;</li> <li>– Вычисление температурной зависимости удельного сопротивления и спектра электрон-фононного взаимодействия системы Zr-H при различных концентрациях водорода;</li> <li>– Расчет фононного спектра системы Zr-H с различными структурами;</li> <li>– Анализ характера электрон-фононного взаимодействия в системе Zr-H и выявление причины снижения удельного электрического сопротивления циркония;</li> <li>– Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение;</li> <li>– Социальная ответственность;</li> <li>– Заключение.</li> </ul>
<p><b>Перечень графического материала</b></p> <p><i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Расчетные ячейки и оптимизированные структуры системы Zr-H при различных концентрациях водорода в решетке циркония;</li> <li>– Зависимость постоянных решетки гидрида циркония;</li> <li>– Зонная структура <math>\delta</math>-фазы <math>ZrH_2</math>;</li> <li>– Плотность состояний электронов <math>\delta</math>- и <math>\epsilon</math>- фаз <math>ZrH_2</math>;</li> <li>– Фононная структура <math>\delta</math>-фазы <math>ZrH_2</math>;</li> <li>– Фактор нестинга <math>\delta</math>- и <math>\epsilon</math>- фаз <math>ZrH_2</math>;</li> <li>– Температурная зависимость удельного электрического сопротивления циркония;</li> <li>– Зависимость удельного электрического сопротивления циркония от концентрации водорода в решетке циркония.</li> </ul>
<p><b>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</b></p> <p><i>(с указанием разделов)</i></p>	
<p><b>Раздел</b></p>	<p><b>Консультант</b></p>
<p>Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение</p>	<p>Черепанова Наталья Владимировна, доцент Школа инженерного предпринимательства, Отделение социально-гуманитарных наук</p>
<p>Социальная ответственность</p>	<p>Ларионова Екатерина Владимировна, доцент Отделение контроля и диагностики</p>
<p><b>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном</b></p>	

<b>языках:</b>
1. Основные свойства системы Zr-H 2. Методы расчета из первых принципов 3. Атомная структура системы Zr-H 4. Электрон-фононное взаимодействие 5. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение 6. Социальная ответственность

<b>Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику</b>	<b>03.03.2017</b>
-------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------

**Задание выдал руководитель:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент ОЭФ ИЯТШ ТПУ	Святкин Л.А.			

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
150Б41	Тан Цичэн		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА  
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И  
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>
150Б41	Тан Цичэн

<b>Школа</b>	Инженерная школа ядерных технологий	<b>Отделение школы</b>	Отделение экспериментальной физики
<b>Уровень образования</b>	Бакалавр	<b>Направление подготовки</b>	03.03.02 «Физика»

**Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:**

1. <i>Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	<i>Определение стоимости ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых информационных и человеческих</i>
2. <i>Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	<i>Знакомство и отбор норм и нормативов расходования ресурсов</i>
3. <i>Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	<i>Знакомство с системой налогообложения, со ставками налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>

**Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:**

1. <i>Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения НИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения</i>	<i>Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ</i>
2. <i>Планирование и формирование бюджета научных исследований</i>	<i>Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет.</i>
3. <i>Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования</i>	<i>Определение ресурсной, финансовой, экономической составляющей</i>

**Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):**

1. <i>Матрица SWOT</i> 2. <i>График проведения и бюджет НИ</i> 3. <i>Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НИ</i>
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

<b>Дата выдачи задания для раздела по линейному графику</b>	
-------------------------------------------------------------	--

**Задание выдал консультат:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН ШИП ТПУ	Черепанова Н.В.	к.ф.н.		

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
150Б41	Тан Цичэн		



## ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
150Б41	Тан Цичэн

Школа	Инженерная школа ядерных технологий	Отделение школы	Отделение экспериментальной физики
Уровень образования	Бакалавр	Направление подготовки	03.03.02 «Физика»

### Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

<p>1. <i>Описание рабочего места (рабочей зоны, технологического процесса, механического оборудования) на предмет возникновения:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– вредных проявлений факторов производственной среды</li> <li>– (метеоусловия, вредные вещества, освещение, шумы, вибрации, электромагнитные поля, ионизирующие излучения)</li> <li>– опасных проявлений факторов производственной среды (механической природы, термического характера, электрической, пожарной и взрывной природы)</li> <li>– негативного воздействия на окружающую природную среду (атмосферу, гидросферу, литосферу)</li> </ul> <p><i>чрезвычайных ситуаций (техногенного, стихийного, экологического и социального характера)</i></p>	<p>Данная научно-исследовательская работа выполнялась в аудитории Н2 третьего корпуса ТПУ.</p> <p>Техническим средством является ПЭВМ.</p>
<p>2. <i>Знакомство и отбор законодательных и нормативных документов по теме</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– СанПиН 2.2.4.548-96 Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений.</li> <li>– СанПиН 2.2.2/2.4.1 340-03 Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы.</li> <li>– ГОСТ 12.0.003-2015 Система стандартов безопасности труда. Опасные и вредные производственные факторы. <i>Классификация.</i></li> <li>– СП 52.13330.2011 Естественное и искусственное освещение. Актуализированная редакция СНиП 23-05-95*.</li> <li>– ГОСТ 12.1.009-76 Система стандартов безопасности труда (ССБТ).</li> </ul>

	<p>Электробезопасность. Термины и определения.</p> <p>– ГОСТ Р 22.0.02-2016 Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Термины и определения.</p>
<b>Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:</b>	
<p>1. Анализ выявленных вредных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– физико-химическая природа вредности, её связь с разрабатываемой темой;</li> <li>– действие фактора на организм человека;</li> <li>– приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ);</li> <li>– предлагаемые средства защиты (сначала коллективной защиты, затем индивидуальные защитные средства)</li> </ul>	<p>1. Характеристика факторов изучаемой производственной среды, описывающих процесс взаимодействия человека с окружающей производственной средой:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– микроклимат;</li> <li>– уровень электромагнитного излучения;</li> <li>– недостаточная освещённость</li> </ul>
<p>2. Анализ выявленных опасных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– механические опасности (источники, средства защиты);</li> <li>– термические опасности (источники, средства защиты);</li> <li>– электробезопасность (в т.ч. статическое электричество, молниезащита – источники, средства защиты);</li> <li>– пожаровзрывобезопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения)</li> </ul>	<p>2. Анализ опасных факторов проектируемой производственной среды:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– электробезопасность;</li> <li>– опасность возникновения пожара</li> </ul>
<p>3. Охрана окружающей среды:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– защита селитебной зоны</li> <li>– анализ воздействия объекта на атмосферу (выбросы);</li> <li>– анализ воздействия объекта на гидросферу (сбросы);</li> <li>– анализ воздействия объекта на литосферу (отходы);</li> <li>– разработать решения по обеспечению экологической</li> <li>– безопасности со ссылками на НТД по охране</li> <li>– окружающей среды</li> </ul>	<p>3. Деятельность данной научной работы не связана с производством, следовательно, влияние на окружающую среду минимально.</p>
<p>4. Защита в чрезвычайных ситуациях:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– перечень возможных ЧС на объекте;</li> </ul>	<p>4. Защита в чрезвычайных ситуациях:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– возможными ЧС в офисном помещении</li> </ul>

<ul style="list-style-type: none"> <li>– выбор наиболее типичной ЧС;</li> <li>– разработка превентивных мер по предупреждению ЧС;</li> <li>– разработка мер по повышению устойчивости объекта к данной ЧС;</li> <li>– разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий</li> </ul>	<p>являются сильные морозы, диверсия, а также возникновение пожара;</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– приведены способы защиты от переморозива и пожара</li> </ul>
<p>5. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– специальные (характерные для проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства;</li> <li>– организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны</li> </ul>	<p>5. Перечислена вся использованная литература</p>
<p><b>Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):</b></p>	
<p>1. План эвакуации из лаборатории</p>	

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
------------------------------------------------------	--

**Задание выдал консультат:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОКД	Ларионова Е.В.	К.Х.Н.		

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
150Б41	Тан Цичэн		

**Министерство образования и науки Российской Федерации**  
федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Школа Инженерная школа ядерных технологий

Уровень образования бакалавриат

Направление подготовки 03.03.02 «Физика»

Отделение школы (НОЦ) Отделение экспериментальной физики

Период выполнения \_\_\_\_\_

Форма представления работы:

бакалаврская работа
---------------------

(бакалаврская работа, дипломный проект/работа, магистерская диссертация)

**КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН  
выполнения выпускной квалификационной работы**

Срок сдачи студентом выполненной работы:	
------------------------------------------	--

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
03.03.2017	Аналитический обзор литературы	15
09.10.2017	Исследование атомной структуры системы цирконий-водород	15
26.02.2017	Исследование влияния водорода на удельное электрическое сопротивление циркония	20
30.04.2018	Анализ результатов	15
25.05.2018	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	15
25.05.2018	Социальная ответственность	15
25.05.2018	Заключение	5

Составил преподаватель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент ОЭФ ИЯТШ ТПУ	Свяжтин Л.А.			

**СОГЛАСОВАНО:**

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Руководитель ОЭФ	Лидер А.М.	Д.Т.Н.		

## РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 96 с., 20 рис., 17 табл., 57 источников.

Ключевые слова: система цирконий-водород, расчеты из первых принципов, удельное электрическое сопротивление, электрон-фононное взаимодействие.

Объектом исследования является удельное электрическое сопротивление системы Zr-H при различных концентрациях водорода в решетке металла.

Цель работы – изучение из первых принципов особенностей влияния водорода на атомную структуру, электронное строение и электрические свойства циркония в зависимости от его концентрации в решетке металла. Расчеты выполняются в рамках теории функционала электронной плотности и теории возмущения электронной плотности методом псевдопотенциала.

В процессе исследования проводились: выбор параметров расчетов, оптимизация атомной структуры и релаксация решетки циркония и системы Zr-H, расчет электронного строения системы, фононного спектра и удельного электрического сопротивления системы Zr-H.

В результате исследования установлено, что электрическое сопротивление системы  $ZrH_x$  при концентрациях водорода  $x > 1,5$  резко уменьшается с ростом величины  $x$ . В работе показано, что понижение электрического сопротивления циркония с ростом концентрации водорода связано с тетрагональным искажением ГЦК решетки.

Степень внедрения: результаты работы представлены на международной научной конференции «Перспективы развития фундаментальных наук».

Область применения: ядерная энергетика, обнаружение примесей и дефектов в материале, разработка и создание новых материалов, описание особенностей взаимодействия водорода с цирконием.

Экономическая эффективность/значимость работы: результаты позволят выявить особенности взаимодействия водорода с цирконием и может использоваться для обнаружения примесей и дефектов в материале, а также для разработки и создания новых материалов

В будущем планируется изучение из первых принципов особенностей поведения водорода на поверхности циркония.

## Содержание

Введение .....	18
1 Основные свойства системы Zr-H .....	21
1.1 Атомная структура системы Zr-H .....	21
1.2 Электрические свойства системы Zr-H .....	23
2 Методы расчета из первых принципов .....	26
2.1 Основные приближения .....	27
2.2 Теория функционала электронной плотности .....	29
2.3 Теория возбуждения функционала электронной плотности .....	31
2.4 Уравнение Больцмана .....	34
2.5 Метод псевдопотенциала .....	36
3 Атомная структура системы Zr-H .....	38
3.1 Детали расчета .....	38
3.2 Низкая концентрация водорода .....	41
3.2.1 Атомная структура .....	41
3.2.2 Энергия растворения водорода .....	43
3.2.3 Структурная стабильность $Zr_2H$ .....	45
3.3 Высокая концентрация водорода .....	50
3.3.1 Системы с ГЦК решеткой .....	50
3.3.2 Тетрагональное искажение ГЦК решетки .....	53

4 Электрон-фононное взаимодействие .....	58
4.1 Детали расчетов.....	58
4.2 Результаты и обсуждения .....	61
5 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение .....	66
5.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения .....	66
5.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования .....	66
5.2 SWOT-анализ.....	66
5.3 Планирование научно-исследовательских работ .....	68
5.3.1 Структура работ в рамках научного исследования .....	68
5.3.2 Определение трудоемкости выполнения работ.....	70
5.3.3 Разработка графика проведения научного исследования .....	71
5.3.4 Бюджет научно-технического исследования (НТИ) .....	75
5.4 Оценка эффективности проекта .....	80
6 Социальная ответственность .....	81
6.1 Производная безопасность.....	81
6.2 Анализ вредных факторов .....	81
6.2.1 Микроклимат .....	81
6.2.2 Электромагнитное излучение .....	82



6.2.3 Недостаточная освещенность .....	83
6.3 Анализ опасных факторов .....	85
6.3.1 Статическое электричество .....	85
6.3.2 Возникновения пожара.....	85
6.4 Экологическая безопасность.....	86
6.5 Безопасность в чрезвычайных ситуациях .....	86
6.6 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности .....	87
Заключение .....	88
Список литературы .....	90

## Введение

Сегодня система металл-водород является широко исследуемой структурой. Термин «водородное охрупчивание» означает, что атомы водорода, проникая в металл или сплав, приводят к охрупчиванию материалов, к их коррозии [1-3]. Присутствие водорода внутри материалов приводит к возникновению локальных напряжений и, как следствие, к деформации кристаллической решетки металла, что изменяет микроструктуру, механические характеристики и т.д.

Одним из важных направлений исследования системы металл-водород является исследование системы цирконий-водород. Сплавы на основе циркония широко применяются для изготовления оболочек топливных элементов ядерных реакторов, поскольку цирконий имеет малое поперечное сечение поглощения тепловых нейтронов. Цирконий также имеет хорошую коррозионную стойкость, однако в процессе эксплуатации подвергается интенсивному наводороживанию [4,5]. В системе охлаждения ядерного реактора в результате высокой температуры происходит диссоциация молекул воды. Поглощенный циркониевыми изделиями водород может приводить к деградации их механических свойств [5-10]. При этом, по условиям эксплуатации, невозможно исключить проникновение и накопление циркониевых сплавах.

Водород влияет не только на механические свойства, но и на электрические свойства. Так в работе [11] впервые было экспериментально установлено, что электрическое сопротивление системы  $ZrH_x$  при

концентрациях водорода  $x > 1,5$  резко уменьшается с ростом величины  $x$ . Однако до настоящего момента так и не было дано объяснения наблюдаемого характера зависимости электрического сопротивления циркония от концентрации водорода в нем. Знание зависимости удельного электрического сопротивления от концентрации водорода в системе Zr–H может быть использовано в экспериментальном исследовании кинетики диффузии водорода в цирконии [12]. Также по изменению сопротивления материала можно получить информации о типе примесей и дефектов в нем.

Для понимания взаимодействия водорода с цирконием требуются не только экспериментальные работы, но и численные моделирования. Сегодня расчеты из первых принципов играют важную роль для изучения материалов. Преимуществом таких расчетов является то, что они требуют знания только структуры материалов и реализуются легче и быстрее, чем эксперимент.

Целью данной работы является изучение из первых принципов особенностей влияния водорода на атомную структуру, электронное строение и электрические свойства циркония в зависимости от его концентрации в решетке металла. Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Оптимизировать атомную структуру и провести полную релаксацию решетки циркония и систем Zr–H при различных концентрациях водорода в решетке циркония.
2. Провести анализ структурной стабильности системы Zr–H и выявить стабильные фазы системы Zr–H в зависимости от концентрации водорода.
3. Рассчитать электронную структуру систем Zr–H при различных

концентрациях водорода в решетке циркония.

4. Рассчитать температурную зависимость удельного сопротивления и спектр электрон-фононного взаимодействия системы Zr-H при различных концентрациях водорода в решетке циркония.

5. Рассчитать фононный спектр системы Zr-H с различными структурами.

6. Провести анализ характера электрон-фононного взаимодействия в системе Zr-H и выявить причины снижения удельного электрического сопротивления циркония.

В работе исследовались свойства системы Zr-H при разных концентрациях водорода. В первой части работы описаны основные свойства системы Zr-H, включая атомную структуру и электрические свойства системы. Во второй части изложены методы расчета из первых принципов. В третьей части приведены результаты данных расчетов атомной и электронной структур системы Zr-H, и обсуждения структурной стабильности системы. В четвертой части представлены результаты данных расчетов температурной зависимости удельного сопротивления и спектра электрон-фононного взаимодействия системы Zr-H, и обсуждение причин снижения удельного электрического сопротивления циркония.

## 1 Основные свойства системы Zr-H

### 1.1 Атомная структура системы Zr-H

Равновесные термодинамические свойства системы Zr-H сложны. На рисунке 1 показана фазовая диаграмма системы Zr-H, обобщенная в работе [13]. Чистый цирконий имеет три фазы:  $\alpha$ -,  $\beta$ -, и  $\omega$ - фазы.  $\alpha$ -фаза циркония имеет гексагональную плотноупакованную (ГПУ) структуру с постоянными решетки  $a = 2,9511 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,6843 \text{ \AA}$  и является основным состоянием чистого циркония. Когда температура увеличивается до 1136 К, происходит фазовый переход из  $\alpha$ -фазы в  $\beta$ -фазу, имеющую объемно-центрированную кубическую (ОЦК) структуру с постоянной решетки  $a = 3,58 \text{ \AA}$ . Кроме увеличения температуры, с ростом давления также происходит фазовый переход из  $\alpha$ -фазы до  $\omega$ -фазы. В эксперименте [14] было обнаружено значительное снижение  $\Delta R/R_0$  при давлении около 3,5 ГПа.  $\omega$ -фаза циркония имеет постоянные решетки  $a = 5,036 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,109 \text{ \AA}$ . Как показано на рисунке 1, максимальная растворимость водорода в  $\alpha$ -фазе циркония составляет 5,9 ат.% ( $H/Zr = 0,063$ ) и наблюдается при 823 К. С ростом концентрации водорода, в системе Zr-H появляется  $\delta$ -фаза, имеющая гранецентрированную кубическую (ГЦК) структуру. Считается, что при концентрации водорода  $x = H/Zr < 1,43$ , система Zr-H состоит из  $\alpha$ - и  $\delta$ - фаз.

В работе [15] при концентрации водорода  $x = H/Zr \approx 1$  наблюдали метастабильное состояние гидрида циркония –  $\gamma$ -фазу, имеющую гранецентрированную тетраэдрическую (ГЦТ) структуру с отношением  $c > a$ . Ранее считалось, что  $\gamma$ -гидрид циркония, имеющий гранецентрированную

тетраэдрическую (ГЦТ) структуру с отношением  $c > a$ , не имеет отдельно существующую область на фазовой диаграмме системы Zr-H, может существовать только с  $\alpha$ -Zr и  $\delta$ -гидридом циркония, и является метастабильной фазой. Однако, в работах [16-18] опровергаются эти предположения. Так в работе [16] получено, что  $\gamma$ -фаза является стабильным состоянием при 528 К. В работе [19] получено, что в высокоочищенном цирконии существует перитектоидная реакция  $\alpha + \beta \leftrightarrow \gamma$  при этом  $\gamma$ -фаза стабильна, хотя в низкоочищенном цирконии  $\gamma$ -фаза не стабильна. Таким образом, до сих пор еще есть разногласия во мнениях о стабильности  $\gamma$ -фазы.

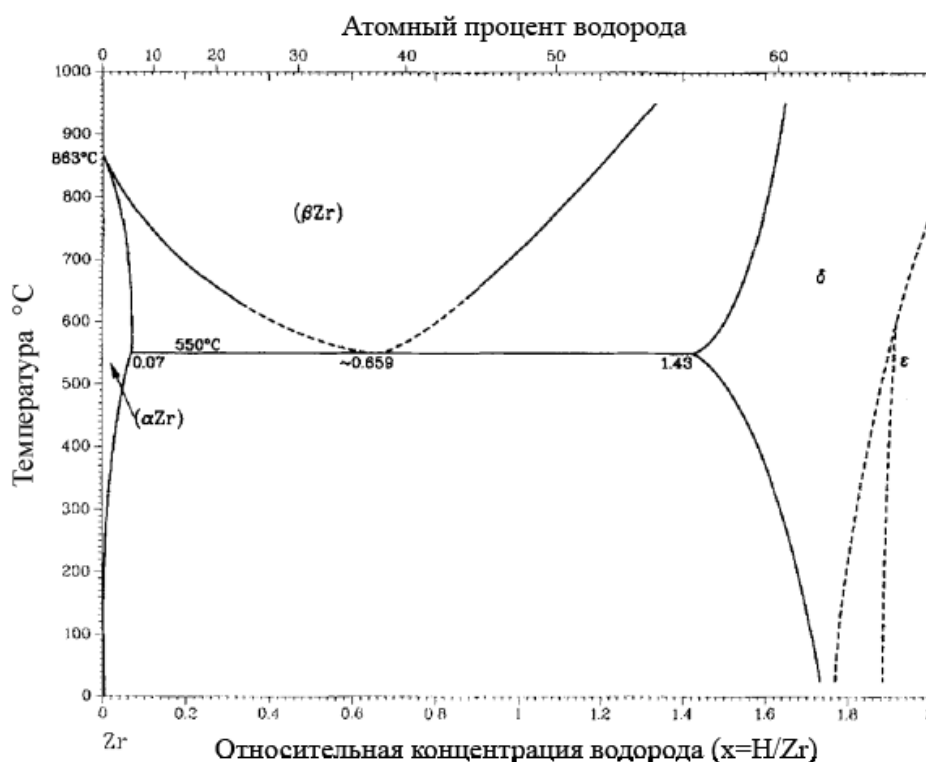


Рисунок 1 – Фазовая диаграмма системы Zr-H [12]

При высокой концентрации водорода ( $x = H/Zr > 1,7$ ), в системе начинается образоваться  $\epsilon$ -гидрид циркония, имеющий ГЦТ структуру с отношением  $c < a$ . Постоянные решетки  $a$  и  $c$  изменяется в зависимости от

концентрации водорода и температуры [13,20]. С ростом концентрации водорода отношение  $c/a$  уменьшается, и для  $ZrH_2$  отношение  $c/a$  имеет значение 0,8901 при 108 К [21], 0,893 при 294 К [22] и 0,894 при 320 К [23]. Переход из  $\delta$ -фазы в  $\epsilon$ -фазу также является интересной темой, и был широко изучен в работах [7,21-24]. В работе [7] с помощью расчетов из первых-принципов показано, что с ростом концентрации водорода  $x = H/Zr$  с 1 до 2, в системе Zr-H возникают фазовые переходы  $\gamma$ - $\delta$ - $\epsilon$ .

$\zeta$ -гидрид циркония был открыт в более поздний срок. В работе [25] в наводороженном сплаве Zr-4 с помощью просвечивающего электронного микроскопа наблюдались не только  $\gamma$ - и  $\delta$ - фазы, но и еще один вид гидроида. С помощью расчетов из первых-принципов было определено, что данным гидроидом является  $ZrH_2$  с ГПУ структурой и атомами водорода в тетраэдрических междоузлиях ( $\zeta$ -фаза).

## 1.2 Электрические свойства системы Zr-H

Водород влияет не только на атомную структуру системы Zr-H, но и на электрические свойства системы Zr-H. Какие и другие гидроиды переходных металлов, система Zr-H имеет характеристики металлической системы и имеет достаточно высокую электрическую проводимость. На рисунке 2 показана температурная зависимость удельного электрического сопротивления циркония с чистотой выше, чем 99,95% [26]. Согласно рисунку 2, значение удельного электрического сопротивления  $\alpha$ -фазы цирконий составляет 42,1 мкОм·см при комнатной температуре, и с ростом температуры увеличивается. При

температуре 1137 К, наблюдается фазовый переход из  $\alpha$ -фазы в  $\beta$ -фазу с сильным снижением электрического сопротивления  $\rho$ . В  $\alpha$ -фазе угловой коэффициент функции сопротивления от температуры  $\rho(T)$  выше чем в  $\beta$ -фазе.

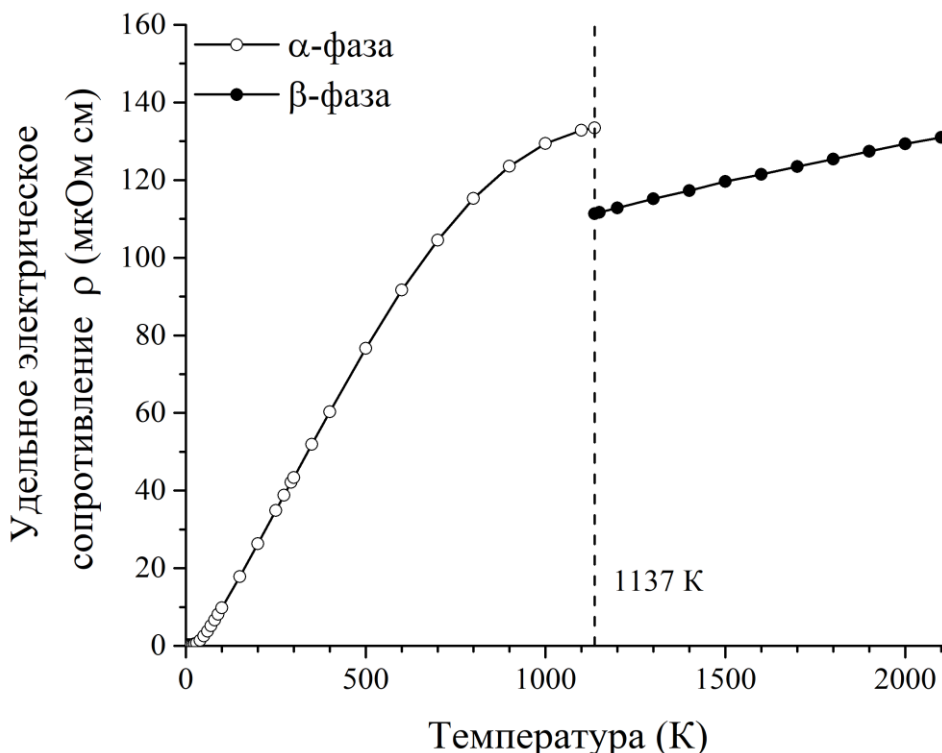


Рисунок 2 – Температурная зависимость удельного электрического сопротивления циркония с чистотой выше, чем 99,95% [25]

На рис. 3 представлены результаты экспериментального исследования удельного сопротивления и коэффициента Холла для гидрида циркония с несколькими различными концентрациями водорода  $x = \text{H/Zr}$  в диапазоне от 1,54 до 1,96 [11]. В работе [11] сопротивление чистого циркония при 300 К составило 42,6 мкОм·см, что близко к значению 43,3 мкОм, полученному в работе [26]. При высокой концентрации водорода ( $x = \text{H/Zr} \approx 1,62$ ) удельное электрическое сопротивление и коэффициент Холла системы начинаются сильно падать. В работе показано, что это возможно связано с фазовым



переходом  $\delta$ -гидрида циркония в  $\epsilon$ -гидрид, поскольку концентрация  $x \approx 1,62$  близка к концентрации, при которой идет  $\delta$ - $\epsilon$  переход.

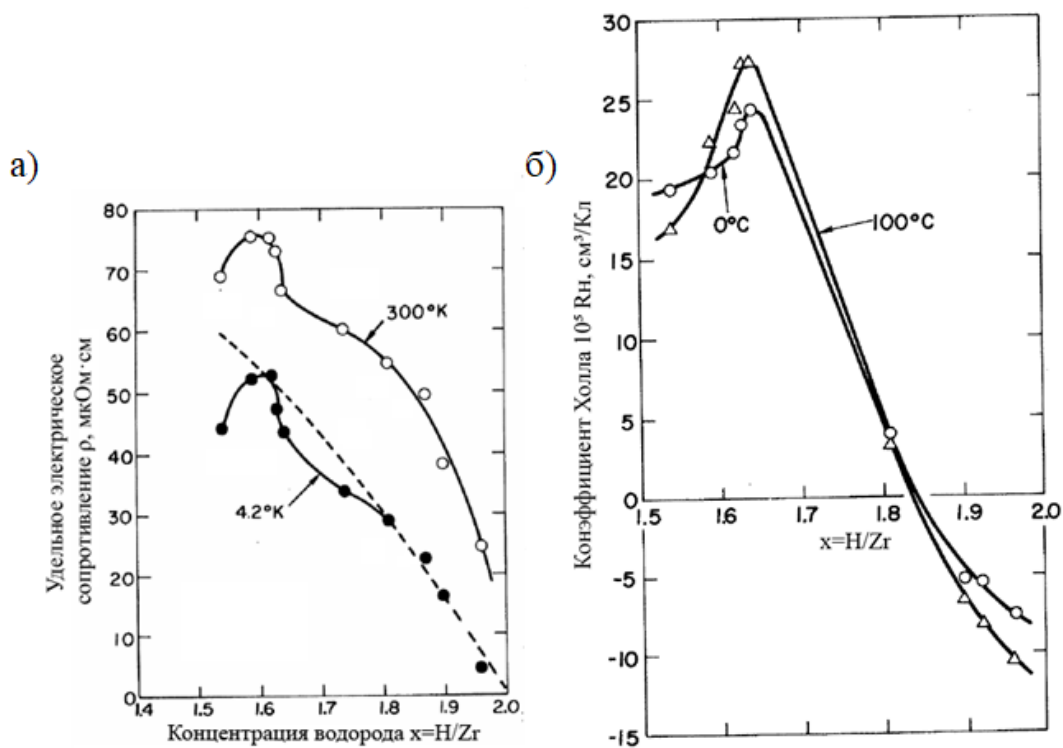


Рисунок 3 – а) Удельное электрическое сопротивление для гидрида циркония при 4,2 и 300 К. Пунктирная кривая пропорциональна  $x/2 \cdot (1 - x/2)$ ; б) Коэффициент Холла для гидрида циркония при 393 К.

## 2 Методы расчета из первых принципов

Уравнение Шредингера и волновая функция (его решение) являются ядром квантовой механики. Согласно квантовой механике, вся информация о системе содержится в ее волновой функции, при этом по решению уравнения Шредингера мы можем получить все наблюдаемые физические величины. Решение уравнения Шредингера, получение волновой функции электронов и определение теоретических значений различных физических величин являются первостепенными задачами любых первопринципных методов расчета.

Для стационарных состояний, который не изменяются со временем, мы можем записать уравнение Шредингера в виде

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle, \quad (2.1)$$

где  $\hat{H}$  – оператор Гамильтониан,

$\Psi$  – волновая функция,

$|\Psi\rangle$  – ket-вектор волновой функции по форме Дирака,

$E$  – энергия системы, является собственным значением оператора Гамильтониана.

Оператор Гамильтониана имеет вид как в классической механике

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}, \quad (2.2)$$

где  $m$  – масса частицы,

$\hat{p}$  – оператор импульса,  $\hat{p} = i\hbar\nabla = i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}\right)$ . Здесь  $i$  – мнимая единица,  $\hbar$  – постоянная Планка.

## 2.1 Основные приближения

Решить уравнение Шредингера трудно и сложно, поэтому существует только приближенное решение. В этом разделе мы рассмотрим основные приближения, используемые для нашего расчета.

Одним из самых широко используемых приближений является приближение Борна-Оппенгеймера. Смысл приближения Борна-Оппенгеймера заключается в том, что поскольку масса электрона значительно меньше массы атомного ядра, его скорость будет значительно выше, чем у ядра, т.е. в течение некоторого промежутка времени, за которое ядро сделает одно колебание относительно своего положения равновесия, электрон совершит достаточно большое число оборотов вокруг ядра. При этом можно считать, что атомные ядра находятся в состоянии покоя по отношению к электронам, тогда мы можем методом разделения переменных записать волновую функцию в виде

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \chi_{\text{ядра}}(\mathbf{R}) \psi_{\text{электроны}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}). \quad (2.3)$$

В приближение Борна-Оппенгеймера, электрон движется в данном квантовом состоянии, в свою очередь, распределению вероятностей постоянство, при этом часто называют приближение Борна-Оппенгеймера адиабатическом приближением.

С помощью приближения Борна-Оппенгеймера волновая функция системы разделяется на волновую функцию ядер и волновую функцию электронов, это упрощает вычисления (обычно нам интересно только свойства валентных или полуустовных электронов нашей системы, а остовные состояния электронов принимаются неизменными). Теперь мы попробуем описать

движение многоэлектронной системы. Здесь используется одноэлектронное приближение. Его основная идея заключается в использовании теории среднего поля для описания гамильтониана  $N$ -электронной системы как суммы гамильтониана  $N$  одноэлектронных систем. Таким образом, задача  $N$ -электронов сводится к одноэлектронной задаче. Заметим, что в теории среднего поля система с взаимодействием уже упрощается на систему без взаимодействия. В придачу, на основании одного фактора – обобществления электронов, используется приближение периодического поля, что сильно связано с теоремой Блоха. Приближение Борна-Оппенгеймера, приближение одноэлектронное и приближение периодического поля лежат в основе зонной теории, которая является ядром физики твёрдого тела.

При приближении периодического поля, одноэлектронная волновая функция имеет вид волны блого

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.4)$$

где индекс  $\mathbf{k}$  является волновом вектором в первой зоне Бриллюэна и метит квантовое число состояния электронов в периодическом потенциале с поступательной симметрией. Обычно  $\hbar\mathbf{k}$  обозначает кристаллический электронный импульс, при этом первая зона Бриллюэна также называется пространством импульса (в нем волновой вектор соответствует импульсу электронов, также и для фононов имеется свой вектор  $\mathbf{q}$ , соответствующий импульсу фононов). Для каждого индекса  $\mathbf{k}$  гамильтониана имеет несколько отдельных собственных значений  $\varepsilon_1(\mathbf{k})$ ,  $\varepsilon_2(\mathbf{k})$ , ...,  $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ , т.е. для полного описания системы надо вводить одно квантовое число  $n$ . В силу

поступательной симметрии,  $\varepsilon_n(\mathbf{k})$  имеет верхнюю и нижнюю границы, и отсюда состоят зоны. Различный индекс  $n$  обозначает различную зону, квантовое число  $n$  называется зонным индексом. Совокупность всех  $\varepsilon_n(\mathbf{k})$  определяет зонную структуру, являющуюся главным результатом расчетов из первых принципов.

## 2.2 Теория функционала электронной плотности

Одном из самых важных методов электронного приближения является теория функционала электронной плотности (density functional theory, DFT) [26-27]. Согласно DFT нам не надо рассчитывать характеристики материалов методом взаимодействия конфигурации по времени исчисления, это не прикладной метод. Мы можем считать плотность электронов основной величиной и использовать ее для расчета других величин, по крайней мере, в основном состоянии системы. Функционал электронной плотности имеет вид

$$n(\mathbf{r}) = \sum_n \langle \Psi_n | \Psi_n \rangle. \quad (2.5)$$

Основными в DFT является две теоремы [28], которые Хоэнберг и Кон доказали в 1964 году. Согласно Теореме 1 все свойства системы тождественных фермионов могут быть определены из функционала плотности частиц. Теорема 2 дает вариационное исчисление DFT: для данного внешнего потенциала, реальная электронная плотность соответствует минимуму функционала. Функционалом энергии является известное уравнение Кона-Шема

$$\hat{H}^{KS} \psi_{nk}(\mathbf{r}) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \hat{V}^{KS}(\{\mathbf{R}\}, \mathbf{r}) \right) \psi_{nk}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{nk} \psi_{nk}(\mathbf{r}), \quad (2.6)$$

где  $m_e$  – масса электрона,

$\hat{H}^{KS}$  – оператор Гамильтониан Кона-Шема,

$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  – собственные функции оператора  $\hat{H}^{KS}$ , также называется орбитами волновыми функциями.

Здесь эффективный потенциал  $\hat{V}^{KS}(\{\mathbf{R}\}, \mathbf{r})$  является простой суммой внешнего поля  $\hat{V}^{ext}(\{\mathbf{R}\}, \mathbf{r})$ , потенциала Хартри  $\hat{V}^H(\mathbf{r})$  и обменно-корреляционного потенциала  $\hat{V}^{xc}(\mathbf{r})$

$$\hat{V}^{KS}(\{\mathbf{R}\}, \mathbf{r}) = \hat{V}^{ext}(\{\mathbf{R}\}, \mathbf{r}) + \hat{V}^H(\mathbf{r}) + \hat{V}^{xc}(\mathbf{r}), \quad (2.7)$$

Первый член  $\hat{V}^{ext}(\{\mathbf{R}\}, \mathbf{r})$  описывает кулоновское взаимодействие между ядрами и электронами

$$\hat{V}^{ext}(\{\mathbf{R}\}, \mathbf{r}) = \hat{V}^{en}(\{\mathbf{R}\}, \mathbf{r}) = \sum_{i,n} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_n}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{r}_i|}, \quad (2.8)$$

где  $e$  – заряд электрона,

$\epsilon_0$  – диэлектрическая постоянная вакуума,

$Z_n$  – порядковый номер атома  $n$ -ого ядра,

$\mathbf{R}_n$  – положение  $n$ -ого ядра,

$\mathbf{r}_i$  – положение  $i$ -ого электрона.

Второй член  $\hat{V}^H(\mathbf{r})$  описывает кулоновское взаимодействие между электронами

$$\hat{V}^H(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.9)$$

Третий член  $\hat{V}^{xc}(\mathbf{r})$  учитывает неразличимость электронов, и может быть рассчитан как производная первого порядка от обменно-корреляционной энергии по электронной плотности

$$\hat{V}^{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E^{xc}(n)}{\partial n(\mathbf{r})}, \quad (2.10)$$

где  $E^{xc}(n)$  – обменно-корреляционная энергия.

## 2.3 Теория возбуждения функционала электронной плотности

В твёрдых телах существуют четыре вида коллективных возбуждений: плазмон, фонон, магнон и ядерный квант, для описания этих возбуждений используется теория возбуждения. Комбинацией теории возбуждения и теории функционала электронной плотности является теория возбуждения функционала электронной плотности (density-functional perturbation theory, DFPT) [29-30]. В данной работе нас интересует электрон-фононное взаимодействие (ЭФВ). Для исследования ЭФВ сначала необходимо получить электронную и фононную структуры. С помощью DFT мы можем рассчитать зонную структуру, но для расчета фононного спектра используется DFPT.

Для описания фононов (колебаний атомов) используем гармоническое приближение, т.е. колебание описываются производной второго порядка от полной энергии по смещению атомов, которая может быть рассчитана с помощью теоремы Гельмана-Фейнмана как

$$\frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} = -\frac{\partial F_I}{\partial \mathbf{R}_J} = \int \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_J} \frac{\partial \hat{V}^H(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} d\mathbf{r} + \int n(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 \hat{V}^H(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} d\mathbf{r} + \frac{\partial^2 \hat{V}^{ext}(\{\mathbf{R}\}, \mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J}, \quad (2.11)$$

где  $\frac{\partial n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_J}$  – линейная чувствительность плотность заряда  $n(\mathbf{r})$  от положения

ядра  $\mathbf{R}_J$ , здесь индексы  $I, J$  метят ядра атомом. Обычно матричные элементы  $\frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J}$  называют межатомными силовыми константами. Положение  $\mathbf{R}_I$  в кристалле определяется как

$$\mathbf{R}_I = \mathbf{R}_l + \boldsymbol{\tau}_s + \mathbf{u}_s(l) \quad (2.12)$$

где  $\mathbf{R}_l$  – положение  $l$ -ой элементарной ячейки в кристалле,

$\boldsymbol{\tau}_s$  – равновесное положение  $s$ -ого атома, который находится в элементарной ячейке,

$\mathbf{u}_s(l)$  – смещение из равновесного положения.

Матричные элементы для описания возмущений можно написать в виде

$$C_{st}^{\alpha\beta}(l, m) = \frac{\partial^2 E}{\partial u_s^\alpha(l) \partial u_t^\beta(m)} = C_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_m). \quad (2.13)$$

После преобразования Фурье получим

$$\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} C_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}) = \frac{1}{N_c} \frac{\partial^2 E}{\partial u_s^{*\alpha}(\mathbf{q}) \partial u_t^\beta(\mathbf{q})}, \quad (2.14)$$

где  $\mathbf{R} = \mathbf{R}_l - \mathbf{R}_m$  – смещение атомов,

$N_c$  – число элементарных ячеек в кристалле.

Верхние индексы  $\alpha$  и  $\beta$  соответствуют компонентам координат Декарта, а  $\mathbf{q}$  является волновым вектором в пространстве импульсов фононов. Для определения  $\mathbf{u}_s(\mathbf{q})$  используется выражение

$$\mathbf{R}_l[\mathbf{u}_s(\mathbf{q})] = \mathbf{R}_l + \boldsymbol{\tau}_s + \mathbf{u}_s(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_l}. \quad (2.15)$$

Для нахождения фононных частот используют

$$\det \left| \frac{1}{M_s M_t} \tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) - \omega^2(\mathbf{q}) \right| = 0. \quad (2.16)$$

Это соотношение обычно называют секулярным уравнением.

Когда мы рассчитываем фононный спектр, одновременно мы получим потенциал рассеяния первого порядка

$$\Delta_{qv} v^{KS} = l_{qv} \sum_{k\alpha} \left( \frac{M_0}{M_l} \right)^2 e_{l\alpha, v}(\mathbf{q}) \partial_{l\alpha, \mathbf{q}} v^{KS}, \quad (2.17)$$

где  $l_{qv}$  – «нулевая» амплитуда смещения

$$l_{qv} = [\hbar / (2M_0 \omega_{qv})]^{1/2}, \quad (2.18)$$

Здесь  $v$  – индекс фононных мод,

$M_0$  – произвольная эталонная масса, вводимая для обеспечения размерности  $l_{qv}$  как длины, и  $\Delta_{qv} v^{KS}$  определяется преобразованием Фурье  $\Delta_{qv} V^{KS} = e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \Delta_{qv} v^{KS}$ .



Потенциал возбуждения  $\partial_{k\alpha,q}v^{KS}$  можно выразить через плотности возбуждения

$$\begin{aligned}
\partial_{k\alpha,q}v^{KS} &= \sum_I e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{R}_I)} \left. \frac{\partial V^{KS}}{\partial_{l\alpha,q}(\tau_{l\alpha})} \right|_{\mathbf{r}-\mathbf{R}_I} = \partial_{l\alpha,q}v^{ext} + \partial_{l\alpha,q}v^H + \partial_{l\alpha,q}v^{xc} = \\
&= e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} (\partial_{l\alpha,q}V^{ext} + \partial_{l\alpha,q}V^H + \partial_{l\alpha,q}V^{xc}) = \\
&= -i(\mathbf{q} + \mathbf{G})_\alpha \Omega^{-1} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\mathbf{r} e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \frac{Z_l}{|\mathbf{r}|} e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\cdot\tau_l} + \\
&+ \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\mathbf{r} e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \frac{1}{|\mathbf{r}|} \partial_{l\alpha,q}n(\mathbf{G}) + \\
&+ \Omega \sum_{\mathbf{G}'} \int d\mathbf{r} e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \varepsilon^{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \partial_{l\alpha,q}n(\mathbf{G}'), \tag{2.19}
\end{aligned}$$

где  $\Omega$  – объем ячейки,

$\varepsilon^{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  – обменно-корреляционное ядро,

$\mathbf{G}$  – вектор обратной решетки.

С помощью потенциала рассеяния можно рассчитать электрон-фоонные матричные элементы, описывающие силу электрон-фоонного взаимодействия

$$g_{mnv}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = \langle \psi_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}} | \Delta_{qv} v^{KS} | \psi_{n\mathbf{k}} \rangle, \tag{2.20}$$

где  $n$  – индекс зоны, в которой находится начальный электрон,

$m$  – индекс зоны, в которой находится электрон после расселения.

Тогда мы можем построить спектр электрон-фоонного взаимодействия по энергии

$$\begin{aligned}
\alpha^2 F(\omega) &= \frac{1}{N_F} \sum_{qv} \sum_{mnk} |g_{mnv}(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 \delta(\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_F) \times \\
&\times \delta(\varepsilon_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_F) \delta(\hbar\omega - \hbar\omega_{qv}) . \tag{2.21}
\end{aligned}$$

Эта функция обычно называется функцией Элиашберга. Функция  $\alpha^2 F(\omega)$  определяет константу электрон-фоонного взаимодействия

$$\lambda = 2 \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega} \alpha^2 F(\omega). \quad (2.22)$$

Чем выше значение  $\lambda$ , тем сильнее электрон-фононное взаимодействие.

## 2.4 Уравнение Больцмана

Под действием внешнего поля, частицы или квазичастицы внутри материала переносятся, в результате происходит перенос масс, энергии или зарядов. Когда электроны ускоряются под действием внешнего электрического поля, энергия, полученная ими из внешнего поля, будет передаваться в кристаллическую решётку, возбуждая фононное излучение. Рассеяние энергии электронов на фононное излучение приведет к возникновению неравновесного стационарного состояния системы – стационарному электрическому току. Снятие внешнего поля приведет к тому что, электронная система вернется к равновесному состоянию. Таким образом, электрон-фононное взаимодействие играет важную роль в исследовании явления переноса. Кроме влияния фононного рассеяния, в реальном кристалле присутствуют рассеяния на примесях, дефектах и т.д.

С помощью функции распределения носители  $f_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ , плотность электрического тока определяется как

$$\mathbf{J} = -\frac{1}{4\pi^3} \int e \mathbf{v}_k f d\mathbf{k}, \quad (2.23)$$

где вклад каждого электрона в плотность ток равно  $-e \mathbf{v}_k$ . Изменение функции распределения из внешнего поля и рассеяния описано уравнением Больцмана

$$\dot{\mathbf{r}} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \dot{\mathbf{k}} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}} = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll}, \quad (2.24)$$

где  $(\frac{\partial f}{\partial t})_{coll}$  – изменение функции распределения из столкновения. Заметим, что равновесное распределение не имеет вклада в плотность тока. При постоянном электрическом поле, неравновесная функция распределения является результатом смещения поверхности Ферми  $-e\tau\mathbf{E}/\hbar$ . В результате получается

$$\mathbf{J} = [\frac{1}{4\pi^3} \frac{e^2}{\hbar} \int \tau \frac{\mathbf{v}_k \cdot \mathbf{v}_k}{v_k} dS_F] \cdot \mathbf{E}. \quad (2.25)$$

Соответственно электропроводность определяется как

$$\sigma = \frac{1}{4\pi^3} \frac{e^2}{\hbar} \int \tau \frac{\mathbf{v}_k \cdot \mathbf{v}_k}{v_k} dS_F. \quad (2.26)$$

где  $\sigma$  является тензором

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{4\pi^3} \frac{e^2}{\hbar} \int \tau \frac{v_{k\alpha} v_{k\beta}}{v_k} dS_F. \quad (2.27)$$

В настоящем времени, для описания неравновесной функции распределения используем из теории электрон-фононного взаимодействия функцию переноса Элиашберга

$$\begin{aligned} \alpha_{tr}^2 F(\omega) = & \frac{1}{N_F} \sum_{qv} \sum_{mnk} |g_{mnv}(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 \eta_{k,q} \delta(\varepsilon_{nk} - \varepsilon_F) \times \\ & \times \delta(\varepsilon_{mk+q} - \varepsilon_F) \delta(\hbar\omega - \hbar\omega_{qv}) \end{aligned} \quad (2.28)$$

где  $N_F$  – плотность состояний электронов каждого атома и спина при уровне Ферми  $\varepsilon_F$ ,

$\mathbf{v}_{nk}$  и  $\mathbf{v}_{mk+q}$  – электронная скорость для состояний  $|\psi_{nk}\rangle$  и  $|\psi_{mk+q}\rangle$ ,

$\langle \mathbf{v}_{nk}^2 \rangle$  – среднее значение квадрата электронной скорости для состояний

$|\psi_{nk}\rangle$  и эффективный фактор  $\eta_{k,q} = \frac{(\mathbf{v}_{nk}^2 - \mathbf{v}_{mk+q} \cdot \mathbf{v}_{nk})}{\langle \mathbf{v}_{nk}^2 \rangle}$ .

Функция  $\alpha_{tr}^2 F(\omega)$  определяет константу переноса

$$\lambda_{tr} = 2 \int_0^\omega \frac{d\omega}{\omega} \alpha_{tr}^2 F(\omega). \quad (2.29)$$

Решение уравнения Больцмана в приближении самого низкого порядка с помощью транспортной спектральной функции  $\alpha_{tr}^2 F(\omega)$  имеет вид

$$\rho(T) = \frac{\pi \Omega k_B T}{N_F \langle v_{nk}^2 \rangle} \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega} \frac{x^2}{\sinh^2 x} \alpha_{tr}^2 F(\omega), \quad (2.30)$$

где  $x = \hbar\omega/(2k_B T)$ ,

$\omega$  – частота фонона,

$k_B$  – постоянная Больцмана,

$T$  – температура.

Более подробную информацию о теоретических методах можно найти в работе Саврасова [31].

## 2.5 Метод псевдопотенциала

Решение уравнения Шредингера с реальным потенциалом очень сложно (хотя и точно). Для упрощения процесса расчета используется метод псевдопотенциала. Псевдопотенциал представляет собой эффективный потенциал, который описывает действие остовов на валентные электроны. Основной идеей метода псевдопотенциала является выбор гладкой функции потенциала, используемой для разложения реальной волновые функции валентных электронов, в результате чего получают структуру энергетических зон близких к реальной. Его физической сутью является то, что в результате ортогональной связи между остовными и валентными состояниями электронов можно использовать отталкивающий потенциал как в методе ортогонализированных плоских волн. Это потенциал будет погашать воздействие остовных электроны на валентные, поэтому есть возможность построения

гладкой функции эффективного потенциала. В работе мы используем комбинацию метода ортогонализированных плоских волн и метода псевдопотенциала. В реальном расчете, для разных случаев часто приходится выбирать разные псевдопотенциалы. Показателем нашего выбора псевдопотенциалов является то, что эти псевдопотенциалы отлично описывают физические величины, которые нам интересны.

### 3 Атомная структура системы Zr-H

Основными задачами расчета из первых принципов являются предсказание атомной структуры и получение электронной структуры материалов. В работе была проведена оптимизация параметров решетки и релаксации положений атомов системы Zr-H с различными концентрациями  $x = \text{H/Zr}$ . Для полученных структур в дальнейшем были рассчитаны зонная структура и плотность состояний электронов.

#### 3.1 Детали расчета

Все расчеты, описанные в этой главе, проводились в рамках теории функционала электронной плотности и теории возмущения электронной плотности методом оптимизированного сохраняющего норму псевдопотенциала Вандербильта [32] с обменно-корреляционным потенциалом GGA – PBE [33], реализованным в пакете программа ABINIT [34]. Энергия обрезания при разложении по базису плоских волн составляла 30 Хартри. В работе использовался статистический метод – «холодное размазывание» ("Cold smearing") [35] при температуре 316 К. Энергия обрезания для статистической функции составляла 13,6 эВ. Для структурной оптимизации использовалась процедура минимизации Broyden – Fletcher – Goldfarb – Shanno (BFGS) [36-37].

В работе исследовано влияние водорода на атомную структуру для случай низкой концентрации водорода ( $0 \leq x \leq 1$ ) и высокой концентрации водорода ( $1 \leq x \leq 2$ ). Для случая низкой концентрации водорода, мы исследовали системы  $\text{Zr}_8\text{H}$ ,  $\text{Zr}_4\text{H}$ ,  $\text{Zr}_2\text{H}$ ,  $\text{Zr}_2\text{H}_2$  с различной структурой и разным

местоположением атома водорода в октаэдрических (О) и тетраэдрических (Т) междоузлиях (рисунок 4). Набор k-точек [38-39] составлял  $6 \times 6 \times 8$ ,  $12 \times 12 \times 4$ ,  $12 \times 12 \times 8$ ,  $12 \times 12 \times 8$  для гексагональной плотноупакованной решетки (ГПУ) структуры, соответственно;  $4 \times 4 \times 12$ ,  $12 \times 12 \times 4$ ,  $12 \times 12 \times 8$ ,  $12 \times 12 \times 8$  для объемно-центрированной кубической (ОЦК) структуры, соответственно;  $6 \times 6 \times 12$ ,  $12 \times 12 \times 6$ ,  $12 \times 12 \times 12$ ,  $12 \times 12 \times 12$  для гранецентрированной кубической (ГЦК) структур, соответственно. Для случая высокой концентрации водорода, мы исследовали системы  $Zr_4H_4$ ,  $Zr_4H_5$ ,  $Zr_4H_6$ ,  $Zr_4H_7$ ,  $Zr_4H_8$ , с различной структурой и разным местоположением атома водорода в Т междоузлиях (рисунок 5), набор k-точек составлял  $12 \times 12 \times 12$ .

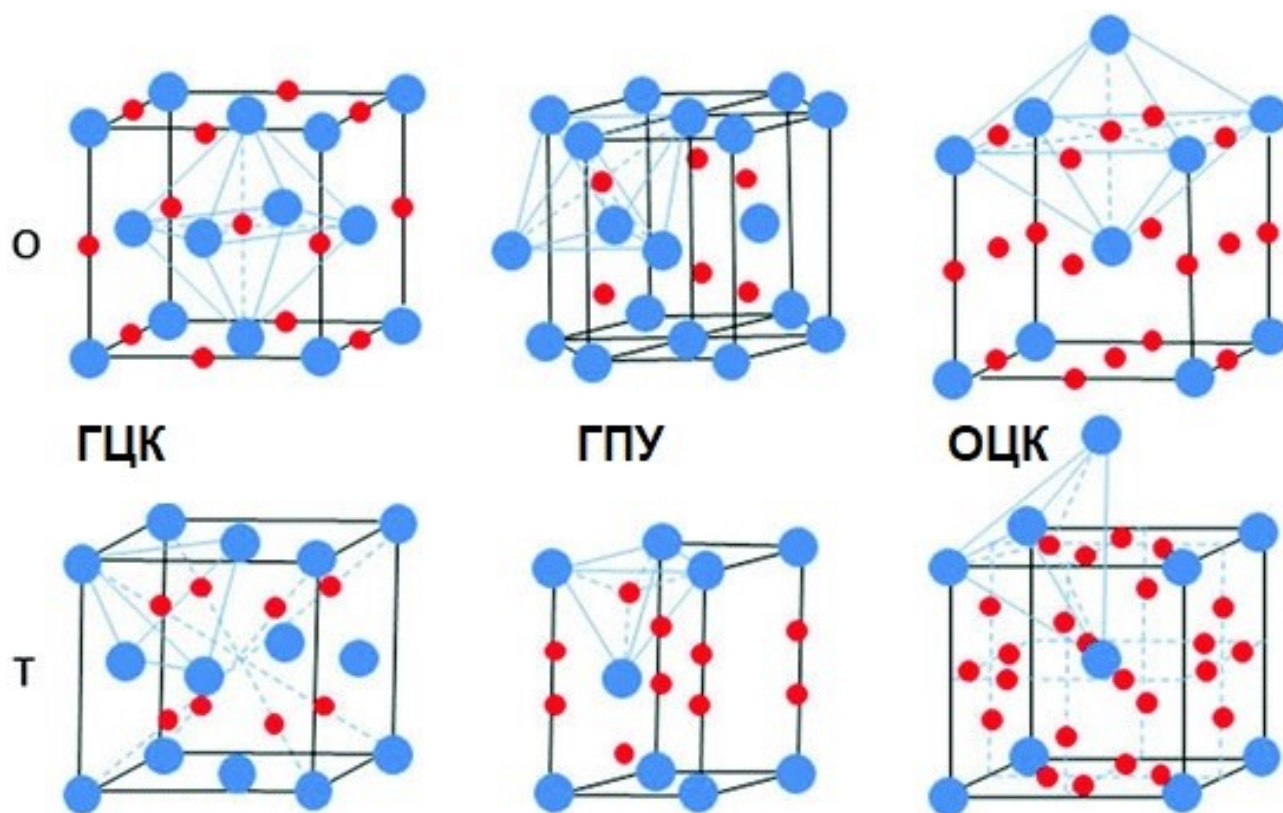


Рисунок 4 – Октаэдрические (О) и тетраэдрические (Т) междоузлия в ГЦК, ГПУ и ОЦК решетках.

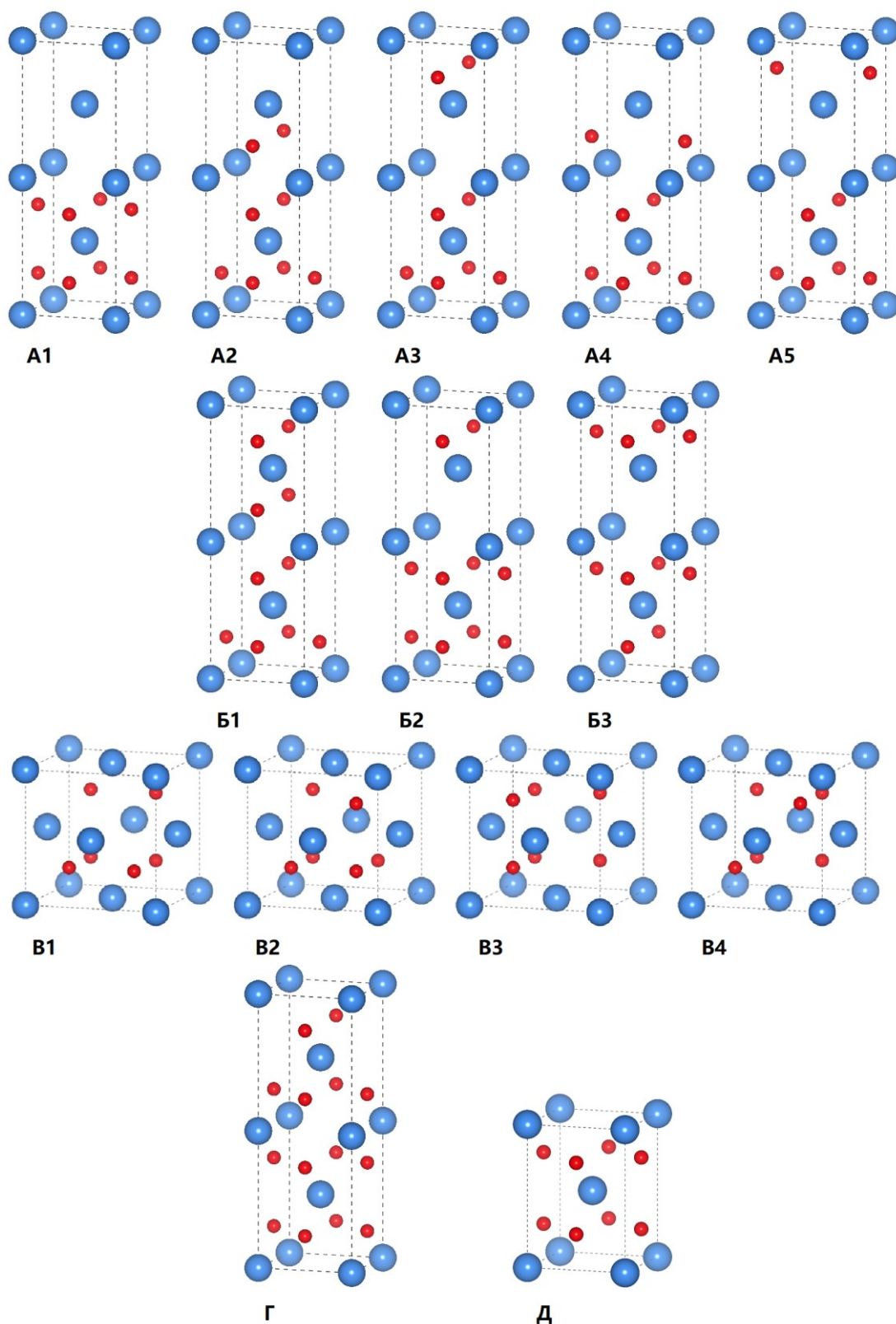


Рисунок 5 – Расчетные ячейки для  $\text{ZrH}$  (А),  $\text{ZrH}_{1.25}$  (Б),  $\text{ZrH}_{1.5}$  (В),  $\text{ZrH}_{1.75}$  (Г), и  $\text{ZrH}_2$  (Д) с различными положениями атомов водорода. Здесь синие кружки обозначают атомы циркония, а красные – атомы водорода.



## 3.2 Низкая концентрация водорода

### 3.2.1 Атомная структура

В таблице 1 представлены параметры решетки для рассмотренных структур с низкой концентрации водорода ( $0 \leq x \leq 1$ ). Настоящие результаты расчета для чистого циркония с структурой ОЦК,  $Zr_2H$  со структурой ОЦК,  $ZrH$  со структурой ГЦК  $a = 3,574 \text{ \AA}$ ,  $3,676 \text{ \AA}$ ,  $4,662 \text{ \AA}$  хорошо согласуются с результатами экспериментов –  $3,574 \text{ \AA}$ ,  $3,68 \text{ \AA}$ ,  $4,66 \text{ \AA}$  [40-45], соответственно. В какой-то мере, это проверяет правильность наших расчетов для случай низкой концентрации водорода.

Согласно таблице 1, для систем с ГПУ структурой соотношение  $c/a$  увеличивается с ростом концентрации водорода. Видно, местоположение водорода также сильно влияет на постоянные решетки. Для ГПУ и ГЦК структур, у систем с тетраэдрической координацией водорода значение  $a$  больше, чем у систем с октаэдрической; а для ОЦК структуры, наоборот. Более того, для ГПУ структуры соотношение  $c/a$  у систем с тетраэдрической координацией водорода также больше, чем у систем с октаэдрической.

Таблица 1 – Постоянные решётки для разных фаз системы Zr-H. Здесь О/Т обозначают атомы водорода занимают октаэдрические/тетраэдрические междоузлия в решетке.

Система	ГПУ				ГЦК		ОЦК	
	Настоящий Расчет		Эксп.		Расчет	Эксп.	Расчет	Эксп.
	$a, \text{Å}$	$c/a$	$a, \text{Å}$	$c/a$	$a, \text{Å}$	$a, \text{Å}$	$a, \text{Å}$	$a, \text{Å}$
Zr	3,231	1,602	3,23	1,593	4,528	4,52	3,574	3,574
Zr <sub>8</sub> H <sup>О</sup>	3,233	1,31	—	—	4,540	—	3,606	—
Zr <sub>8</sub> H <sup>Т</sup>	3,240	1,62	—	—	4,577	—	3,6	—
Zr <sub>4</sub> H <sup>О</sup>	3,226	1,629	—	—	4,549	—	3,621	—
Zr <sub>4</sub> H <sup>Т</sup>	3,247	1,635	—	—	4,590	4,61	3,621	—
Zr <sub>2</sub> H <sup>О</sup>	3,235	1,639	—	—	4,568	—	3,676	3,68
Zr <sub>2</sub> H <sup>Т</sup>	3,260	1,671	—	—	4,662	4,66	3,669	—
ZrH <sup>О</sup>	3,244	1,665	—	—	4,594	—	3,741	—
ZrH <sup>Т</sup>	3,259	1,737	—	—	4,723	—	3,729	—

Далее, мы более подробно рассмотрим влияние водорода на атомную структуру циркония. На рисунке 6 представлены объемы решетки системы Zr-H, приходящиеся на один атом металла. Видно, что с ростом концентрации водорода объем решетки увеличивается. При концентрации водорода  $0 \leq x < 0,315$  системы с ГПУ(Т) структурами имеют самой большой объем, при  $0,315 \leq x \leq 1$  системы с ГЦК(Т) структурами имеют самой большой объем. При

концентрации  $0 \leq x < 0,157$  ОЦК(Т) имеет самый маленький объем, при концентрации  $0,157 \leq x \leq 1$  системы с ГЦК(О) имеет самый маленький объем. Заметим, что местоположение водорода также сильно влияет на объем решетки. Для систем с ГПУ и ГЦК структурами объем решетки с тетраэдрической координацией водорода больше, чем с октаэдрической. Для систем с ОЦК структурой, объем решетки с тетраэдрической координацией водорода меньше, чем с октаэдрической.

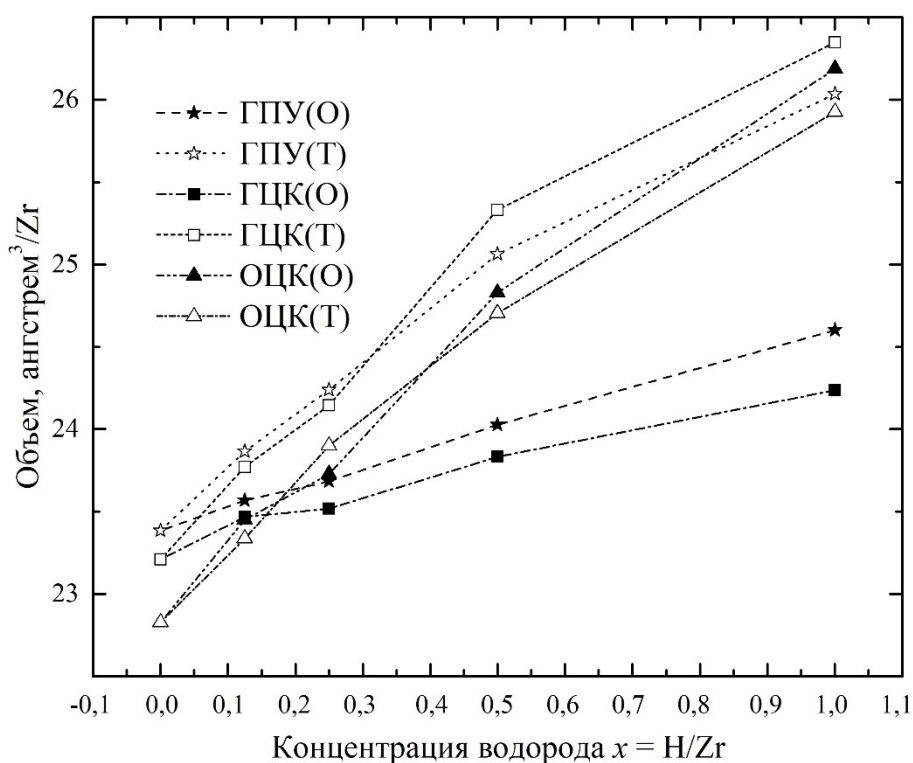


Рисунок 6 – Атомный объем разных фаз  $ZrH_x$  как функция концентрации водорода

### 3.2.2 Энергия растворения водорода

Для анализа структурной стабильности системы Zr-H, исследуем энергию растворения водорода в решетке металла:

$$\Delta E_H = \frac{E_{Zr_n H_m} - nE_{Zr} - \frac{m}{2}E_{H_2}}{n+m}, \quad (3.1)$$

где  $E_{Zr_nH_m}$ ,  $E_{Zr}$ ,  $H_2$  – полная энергия для  $Zr_nH_m$ , чистого циркония и  $H_2$  молекулы, соответственно.

На рисунке 7 представлены результаты настоящих расчетов энергии растворения водорода в решетке металла в зависимости от концентрации водорода в цирконии. Согласно рисунку 7, с ростом концентрации водорода энергия его растворения снижается. Это значит, что для циркония не существует энергетического барьера препятствующего процессу адсорбции водорода при концентрации водорода  $x \leq 1$ . Из сравнения энергии растворения водорода, зависящей от полной энергии системы (см. формулу (3.1)), можно оценить структурную стабильность для различных геометрических конфигураций, так как любая система предпочитает состояние с наименьшей полной энергией.

Согласно рисунку 7, при концентрациях водорода  $0 < x < 0,343$  системы с ГПУ(Т) структурой имеют самое низкое значение энергии растворения водорода, при концентрациях водорода  $0,343 \leq x < 0,511$  системы с ГЦК(О) структурой имеют самое низкое значение энергии растворения водорода, тогда как при  $0,511 \leq x \leq 1$  системы с ГЦК(Т) структурой имеют самое низкое энергии растворения водорода. Это значит, что ГПУ(Т), ГЦК(О) и ГЦК(Т) структуры являются наиболее стабильные состояния системы Zr-H в диапазоне концентрации водорода  $0 < x < 0,343$ ,  $0,343 \leq x < 0,511$  и  $0,511 \leq x \leq 1$ , соответственно. Заметим, что местоположение атомов водорода сильно влияет на структурную стабильность системы Zr-H, в общем случае водород предпочитает тетраэдрические междоузлия. Такой результат согласуется с

экспериментальными данными [46], при очень низкой концентрации водорода система имеет ГПУ структуру, и атомы водорода занимают тетраэдрические междоузлия.

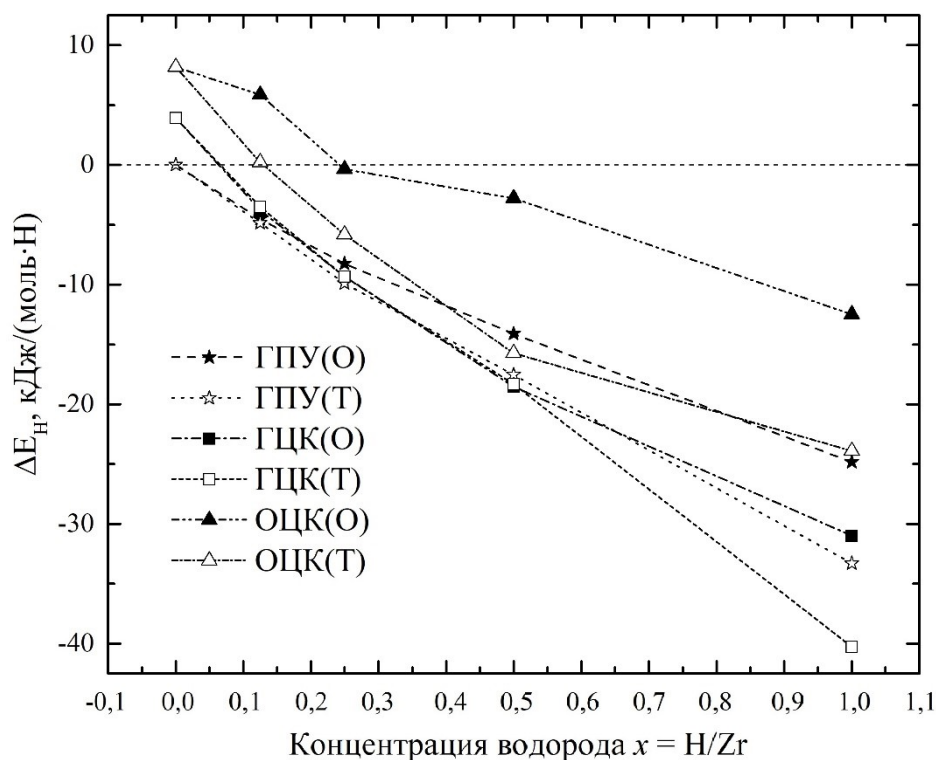


Рисунок 7 – Энергия растворения  $\Delta E_{\text{H}}$  водорода в разных фазах  $\text{ZrH}_x$

### 3.2.3 Структурная стабильность $\text{Zr}_2\text{H}$

Выше был представлен результат расчета для  $\text{Zr}_2\text{H}$  с двумя атомами Zr в расчетной ячейки, и показано, что система с ГЦК(О) структурой является стабильной. Но в эксперименте [25] наблюдалось, что  $\text{Zr}_2\text{H}$  имеет ГПУ структуру, при этом в этой части мы подробно обсудим структурную стабильность  $\text{Zr}_2\text{H}$ . При этом в работе рассчитан фононный спектр  $\text{Zr}_2\text{H}$  для анализа динамической стабильности системы. Сначала для расчета фононного спектра использовались расчетные ячейки с двумя атомами Zr (см. рисунок 8). В расчете набор k-точек составлял  $14 \times 14 \times 10$ , а набор q-точек –  $7 \times 7 \times 5$ .

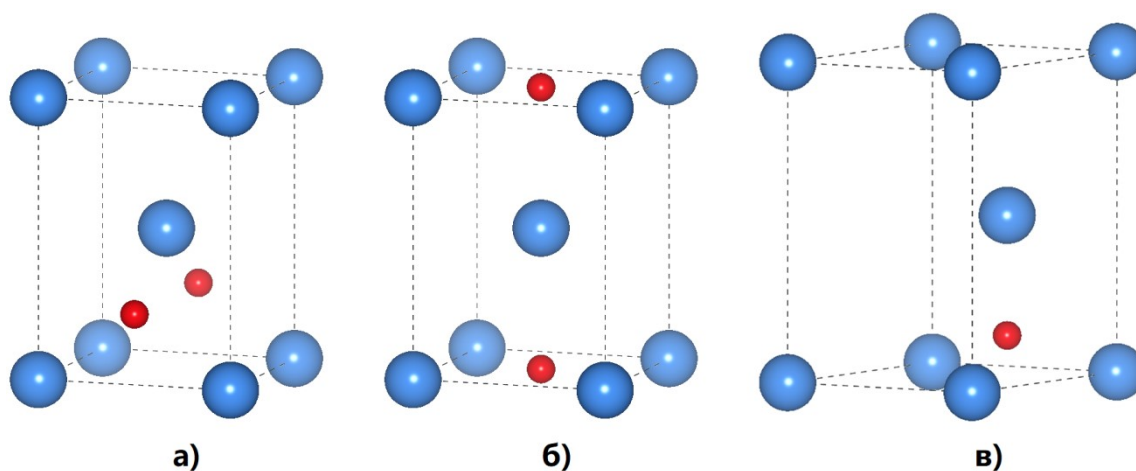
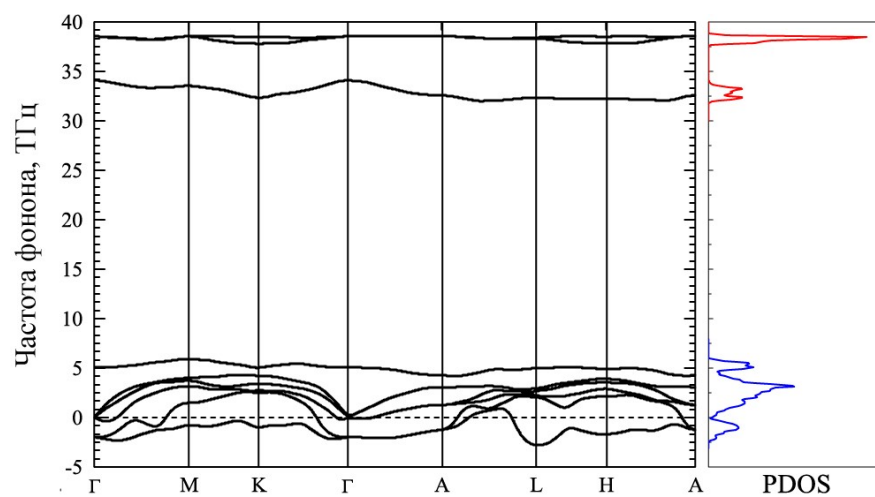
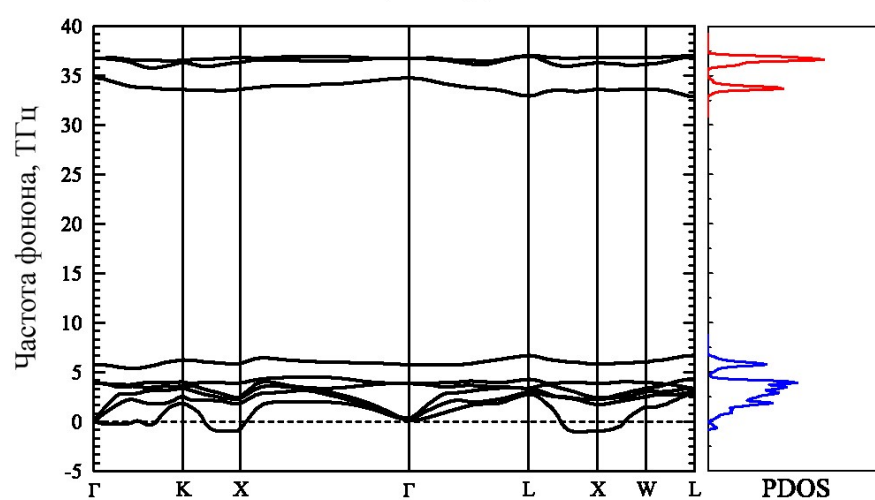


Рисунок 8 – Расчетные решетки для  $Zr_2H$  с, а) ГЦК(Т) структурой; б) ГЦК(О) структурой; в) ГПУ(Т) структурой.

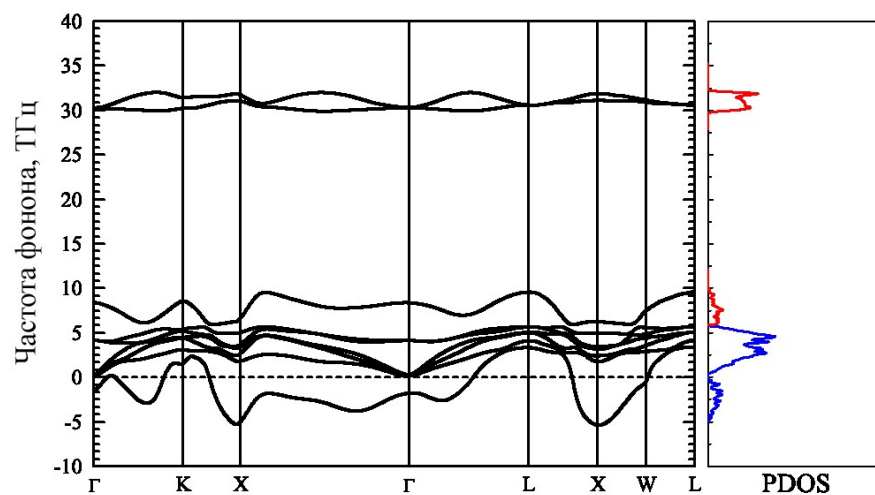
На рисунке 9 представлены результаты расчета фононного спектра и плотности состояний фонона (phonon density of states, PDOS) для систем, представляющих на рисунке 8. Видно, что в этих трех случаях существует отрицательная частота фонона, и это значит, что системы нестабильны.



а)  $\Gamma$ ЦК(T)



б)  $\Gamma$ ЦК(O)



в) ГПУ(T)

Рисунок 9 – Фононный спектр для  $Zr_2H$  с различными структурами, показанными на рисунке 8

С помощью расчета из первых принципов, в работе [25] было впервые

установлено, что  $Zr_2H$  имеет ГПУ(Т) структуру, с расположением атомов водорода, показанным на рисунке 10а. Для того, чтобы определить структурную стабильность этой структуры и оценить влияние местоположения водорода на стабильность, в настоящей работе рассчитан фононный спектр двух случаев, представленных на рисунке 10. На рисунке 10б показан случай, как на рис. 8в, просто здесь используется расчетная ячейка  $1 \times 1 \times 2$ . В расчете набор k-точек составлял  $14 \times 14 \times 6$ , а набор q-точек –  $7 \times 7 \times 3$ .

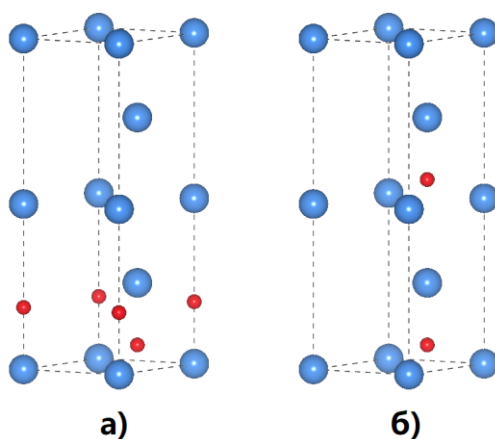
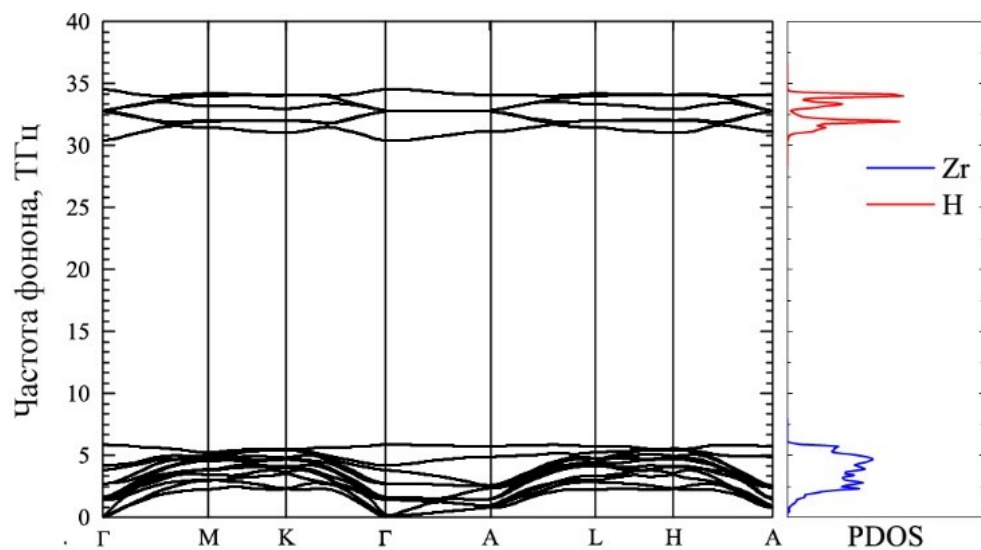


Рисунок 10 – Расчетные решетки  $1 \times 1 \times 2$  для систем  $Zr_2H$  с ГПУ(Т) структурой

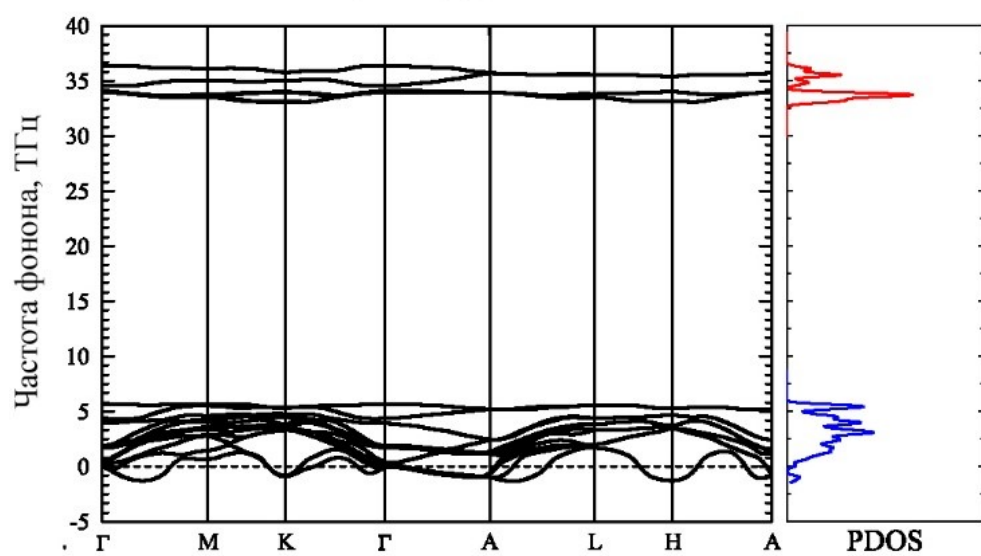
На рисунке 11 представлены результаты расчета фононного спектра и плотности состояний фонона (phonon density of states, PDOS) для систем, представленных на рисунке 10. Видно, что для системы со структурой, показанной на рисунке 10а (далее – система 10а), фононная структура представляет динамическую стабильность, но система со структурой, показанной на рисунке 10б (далее – система 10б) нестабильна. Подробно рассмотрим спектр водородной подсистемы: частота оптических фононов у системы 10б выше, чем у системы 10а примерно на 3 ТГц. При этом разрыв



между оптическими и акустическими фононами у системы 10б выше, чем у системы 10а.



а) ГПУ(Т), система 10а



б) ГПУ(Т), система 10б

Рисунок 11 – Фононный спектр для  $Zr_2H$  систем 10а и 10б

### 3.3 Высокая концентрация водорода

#### 3.3.1 Системы с ГЦК решеткой

В таблице 2 представлены параметры решетки для рассмотренных структур с высокой концентрацией водорода ( $1 \leq x \leq 2$ ). Настоящие результаты расчета для  $\text{ZrH}_{1,25}$  с B1 расположением атомов водорода  $a = 4,753 \text{ \AA}$  и для  $\text{ZrH}_{1,5}$  с B2 расположением атомов водорода  $a = 4,778 \text{ \AA}$  хорошо согласуются с результатами экспериментов  $a = 4,78 \text{ \AA}$  и  $a = 4,79 \text{ \AA}$  соответственно. В какой-то мере, это поверяет правильность наших расчетов.

Из сравнения полной энергии систем можно заключить, что структуры A2 и A5, B1, B2 и B3 имеют самую высокую стабильность для систем  $\text{ZrH}$ ,  $\text{ZrH}_{1,25}$  и  $\text{ZrH}_{1,5}$ , соответственно. Заметим, что разность полной энергии структур A1, A2, A3, A5 для  $\text{ZrH}$  и B1, B2, B3, B4 для  $\text{ZrH}_{1,5}$  не велика, и уже при комнатной температуре атомы водорода могут занимать любые тетраэдрические междоузлия, а в процессе диффузии атомы водорода могут занимать также и октаэдрические междоузлия.

Таблица 2 – Постоянная решётки  $a$ , разность энергий  $\Delta E$  и энергия растворения водорода  $\Delta E_H$  для разных фаз системы Zr-H с ГЦК структурой

Фазы	Расположения атомов водорода	Постоянные решётки $a$ , Å		$\Delta E$ , эВ/Zr	$\Delta E_H$ , кДж/(моль·H)
		Наст. расчет	Эксп.		
ZrH	A2	4,724	—	0	-37,405
	A5	4,721	—	0,002	-37,321
	A1	4,699	—	0,018	-36,539
	A3	4,722	—	0,019	-36,488
	A4	4,731	—	0,049	-35,049
ZrH <sub>1,25</sub>	B1	4,753	4,78 <sup>[47]</sup>	0	-43,976
	B2	4,749	—	0,093	-39,989
	B3	4,755	—	0,104	-39,535
ZrH <sub>1,5</sub>	B2	4,778	4,79 <sup>[21]</sup>	0	-47,385
	B3	4,778	—	0	-47,385
	B1	4,779	—	0,020	-46,606
	B4	4,779	—	0,020	-46,606
ZrH <sub>1,75</sub>	Г	4,787	—	0	-51,497
ZrH <sub>2</sub>	Д	4,808	—	0	-54,466

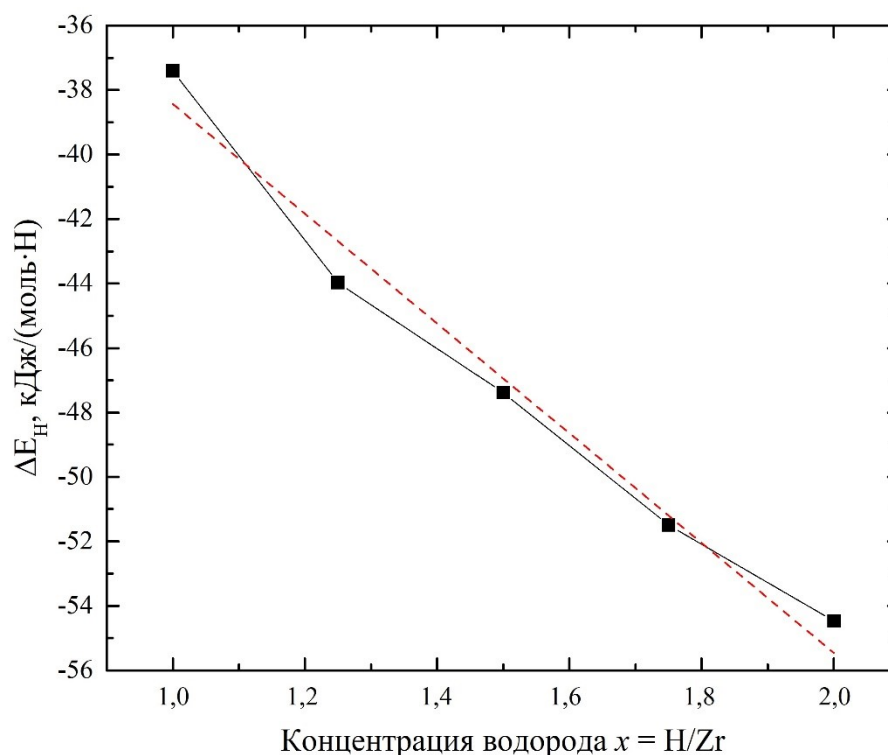


Рисунок 12 – Энергия растворения  $\Delta E_{\text{H}}$  водорода как функция концентрации водорода. Черные точки и линия – расчетные данные; красная линия – результат линейного приближения

Для анализа структурной стабильности, в настоящей работе рассчитаны энергии растворения водорода  $\Delta E_{\text{H}}$  в решетке металла с помощью формулы (3.1). На рисунке 12 приведены результаты расчета  $\Delta E_{\text{H}}$  для состояний с наименьше полной энергией, как функции концентрации водорода в цирконии. Согласно рисунку 12, с ростом концентрации водорода энергия растворения водорода пропорционально уменьшается. Угловым коэффициентом линейного приближения (красная линия на рисунке 12) равен -17 кДж/(моль·Н). Схожий результат наблюдался и в эксперименте [46].

### 3.3.2 Тетрагональное искажение ГЦК решетки

Результаты наших расчетов показали, что в системе Zr-H с ГЦК структурой существуют напряжения из-за анизотропии кристалла, приводящие к тетрагональным искажениям решетки. В результате этих искажений системы обретают механическую стабильность. Постоянные решетки системы Zr-H после тетрагональных искажений представлены в таблице 3. Результаты настоящего расчета хорошо согласуются с предыдущими расчетными и экспериментальными результатами [7,9,21,23,46]. С ростом концентрации водорода соотношение  $c/a$  уменьшается, и идет  $\gamma$ - $\delta$ - $\epsilon$  фазовый переход. Для системы Zr-H с примесями и при ненулевой температуре  $\gamma$ -гидрид циркония не наблюдается на эксперименте. На эксперименте ранее не получали результаты о конкретной концентрации  $\delta$ - $\epsilon$  фазового перехода, а только определялся диапазон концентраций водорода, т.е.  $1,63 \leq x \leq 1,94$  [48],  $1,8 \leq x \leq 2$  [49],  $1,65 \leq x \leq 1,75$  [23],  $1,56 \leq x \leq 1,76$  [50],  $x \approx 1,70$  [20],  $x \approx 1,66$  [17] и  $x \approx 1,59$  или  $1,64$  [11]. В настоящей работе определена концентрации  $\delta$ - $\epsilon$  фазового перехода –  $x \approx 1,56$ , что хорошо согласуется с некоторыми из представленных выше экспериментальных результатов.

Таблица 3 – Постоянные решётки для разных фаз системы Zr-H с ГЦТ структурой с различными концентрациями водорода ( $1 \leq x \leq 2$ ) и различными расположениями атомов водорода

Система	Расположение атомов водорода	Фаза	Постоянные решетки		$c/a$	Метод	Справка
			$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$			
ZrH	A1	$\gamma$	4,622	4,857	1,051	GGA	Наст. расчет
	A2	$\gamma$	4,653	4,871	1,047	GGA	Наст. расчет
	A3	$\gamma$	4,686	4,796	1,023	GGA	Наст. расчет
	A4	$\gamma$	4,673	4,848	1,037	GGA	Наст. расчет
	A5	$\gamma$	4,611	4,949	1,073	GGA	Наст. расчет
	-	$\gamma$	4,5957	4,9686	1,081	Эксп.	[46]
ZrH <sub>1,25</sub>	B1	$\gamma$	4,598	5,051	1,099	GGA	Наст. расчет
	B2	$\gamma$	4,664	4,922	1,055	GGA	Наст. расчет
	B3	$\gamma$	4,666	4,939	1,059	GGA	Наст. расчет
	B1	$\gamma$	4,79	5,20	1,086	GGA	[7]
ZrH <sub>1,5</sub>	B1	$\gamma$	4,765	4,802	1,008	GGA	Наст. расчет
	B2	$\gamma$	4,729	4,881	1,032	GGA	Наст. расчет
	B3	$\gamma$	4,729	4,881	1,032	GGA	Наст. расчет
	B4	$\gamma$	4,765	4,802	1,008	GGA	Наст. расчет
	-	$\gamma$	4,65	4,96	1,067	Эксп.	[23]
	B1	$\gamma$	4,62	4,83	1,046	GGA	[7]
ZrH <sub>1,75</sub>	Г	$\epsilon$	4,967	4,447	0,895	GGA	Наст. расчет
	-	$\epsilon$	4,91	4,52	0,921	Эксп.	[21]
	Г	$\epsilon$	4,97	4,47	0,899	GGA	[7]
ZrH <sub>2</sub>	Д	$\delta$	4,808	-	-	GGA	Наст. расчет
	Д	$\epsilon$	5,005	4,411	0,881	GGA	Наст. расчет
	Д	$\delta$	4,817	-	-	GGA	[9]
	-	$\epsilon$	4,98	4,43	0,890	Эксп.	[21]

Далее мы подробно рассмотрим тетрагональное искажение в ZrH<sub>2</sub>. Для расчетов электронного строения и фононной структуры использовались наборы k-точек и q-точек 24×24×24 и 12×12×12, соответственно. Сначала рассмотрим зонную структуру  $\delta$ -фазы ZrH<sub>2</sub>, показаную на рисунке 13. Электрон-управляемые механизмы  $\delta$ - $\epsilon$  фазового перехода заключаются в

следующих трех пунктах: расщепление вырожденных зон на  $\Gamma - L$  направлении из-за эффекта Яна-Теллера [9,21,51,52]; понижение  $N(E_F)$  из-за смещения энергии зоны, лежащей на  $\Gamma - K$  направлении [9,53]; сингулярности Ван Хова [9]. Эффект Яна-Теллера заключается в том, что система с пространственно вырожденным электронным основным состоянием будет подвергаться геометрическому искажению, которое устраняет это вырождение, поскольку искажение снижает общую энергию вида. Сингулярности Ван Хова – производная плотности состояний электронов по волновом вектору расходится и при этом плотность состояний электронов резко увеличивается.

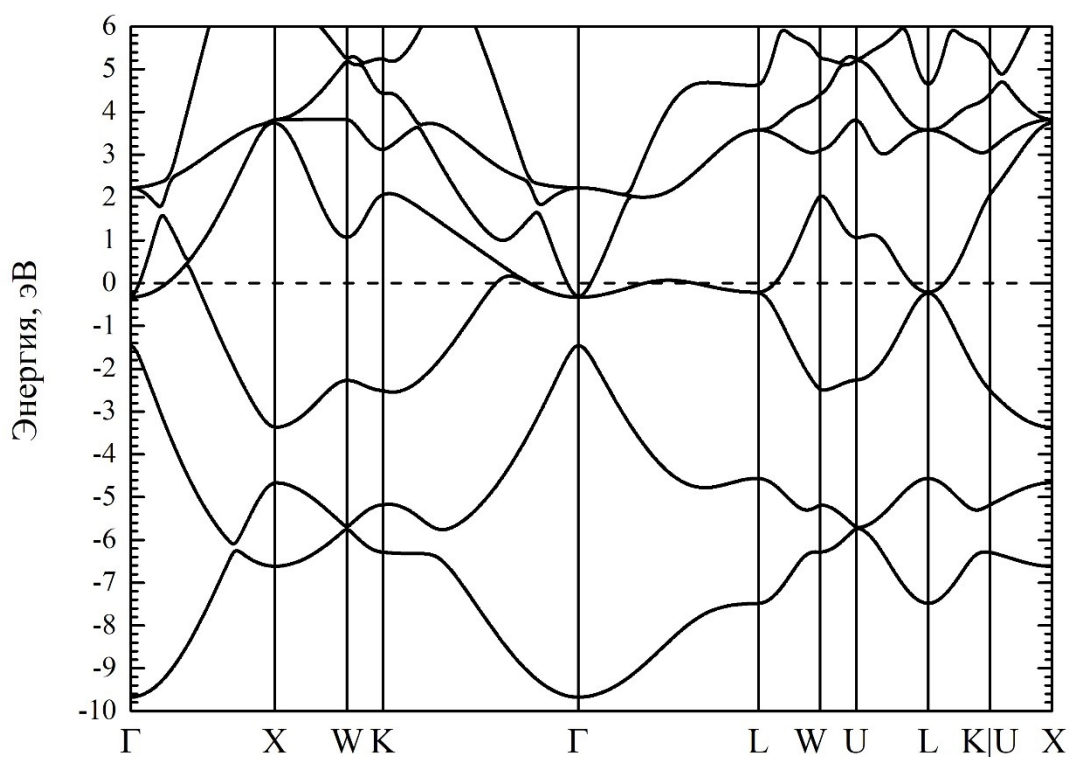


Рисунок 13 – Зонная структура  $\delta$ -фазы  $ZrH_2$

Из рисунка 14 видно, что в результате  $\delta$ - $\epsilon$  фазового перехода высокая плотность состояния электронов на уровне Ферми  $N(E_F)$  резко уменьшается примерно на 0,5 состояния/эВ/Zr. При этом пик плотности состояние электронов

на уровне Ферми разделяется на два пика вблизи уровня Ферми в результате  $\delta$ - $\varepsilon$  фазового перехода, и, таким образом, система становится стабильной. Этот результат хорошо согласуется с результатами работ [7,9].

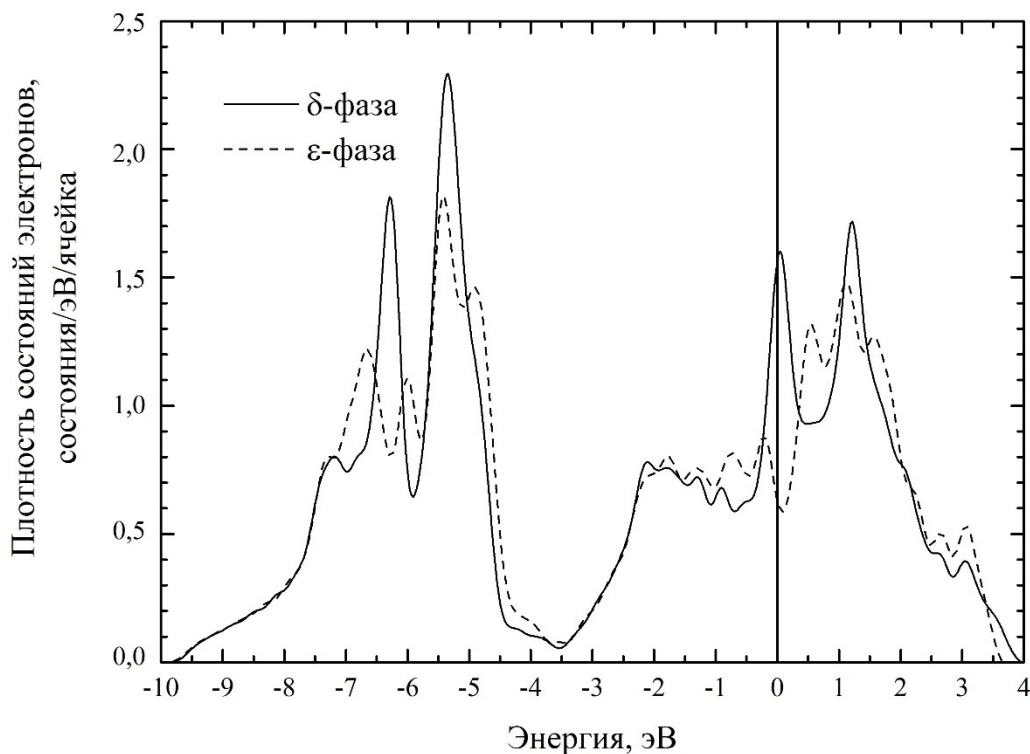


Рисунок 14 – Плотность состояний электронов  $\delta$ - и  $\varepsilon$ - фаз  $\text{ZrH}_2$

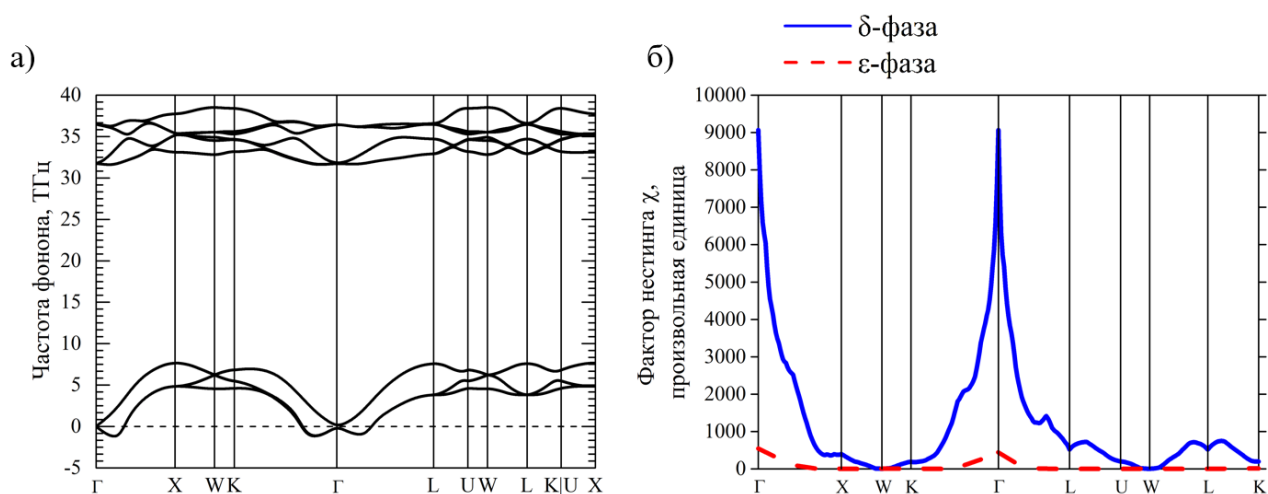


Рисунок 15 – а) Фононная структура  $\delta$ -фазы; б) Фактор нестинга

Кроме электронного фактора, есть еще две признака неустойчивости



$\delta$ -фазы  $\text{ZrH}_2$ : отрицательная частота фононов и высокое значение фактора нестинга  $\chi(\mathbf{q}) = \sum_{mnk} \delta(\varepsilon_{nk} - \varepsilon_F) \delta(\varepsilon_{mk+\mathbf{q}} - \varepsilon_F)$ . Как показано на рисунке 15а, в  $\Gamma - K$ ,  $\Gamma - X$ , и  $\Gamma - L$  направлениях фононы подрешетки Zr имеют отрицательные частоты вокруг  $\Gamma$  точки. По совпадению, в направлениях  $\Gamma - K$  и  $\Gamma - L$  наблюдались признаки электронно-управляемых механизмов фазового перехода. Видно, что значение фактора нестинга очень большое вокруг  $\Gamma$  точки в  $\Gamma - K$ ,  $\Gamma - K$ , и  $\Gamma - L$  направлениях, в которых появляются отрицательные фононные частоты.

## 4 Электрон-фононное взаимодействие

Интерес к электрон-фононной связи систем металл-водород был начат около полувека назад благодаря открытию большого увеличения сверхпроводящей критической температуры за счет поглощения водорода в титане [54] и в палладии [55]. Описание электрон-фононной связи не только важно для сверхпроводимости, но и для транспортных свойств металла, в частности для удельного электрического сопротивления металлических систем. Интересным фактом, наблюдаемым в эксперименте, является уменьшение электросопротивления в некоторых системах металл-водород при очень высокой концентрации водорода, например, для системы Pd-H –  $H/Pd \approx 0,71$  при температуре 300 К [56],  $H(D)/Pd \approx 0,75$  при температуре 298 К [57], и для системы Zr-H –  $H/Zr \approx 1,6$  при температуре 300 К [11]. В этой главе, мы представляем наше объяснение причин этого явления для системы Zr-H.

### 4.1 Детали расчетов

На рисунке 16 представлена блок-схема настоящих расчетов. Для того, чтобы определить стабильные структуры системы Zr-H с различной концентрацией водорода, сначала мы сравнили полную энергию систем и выбрали возможные структуры (с низкими энергиями), потом мы рассчитали фононную структуру для этих возможных структур и выбрали структуры без отрицательной частоты как «реальные структуры» систем, использовавшиеся в расчетах для функции Элиашберга и удельного электрического сопротивления.

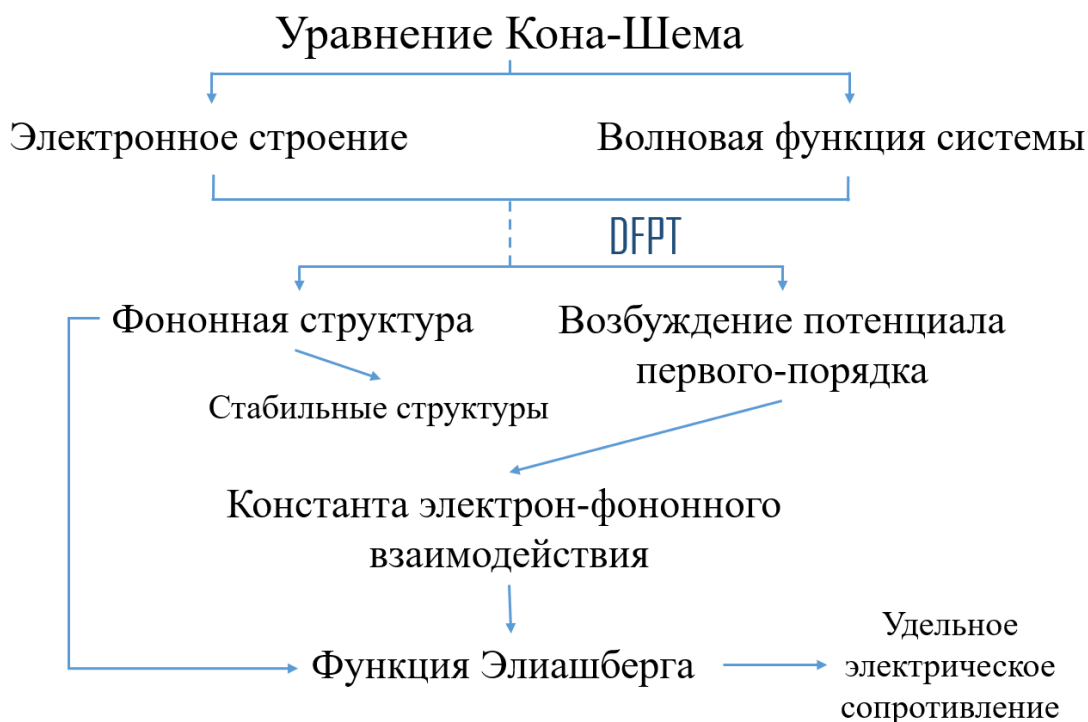


Рисунок 16 – Блок-схема алгоритма настоящих расчетов

Все расчеты, представленные в этой главе, проводились в рамках теории функционала электронной плотности и теории возмущения электронной плотности методом оптимизированного сохраняющего норму псевдопотенциала Вандербиля [32] с обменно-корреляционным потенциалом GGA – PBE [33], реализованным в пакете программа ABINIT [34]. Энергия обрезания при разложении по базису плоских волн составляла 30 Хартри. В работе использовался статистический метод – «холодное размазывание» ("Cold smearing") [35] при температуре 316 K.

В работе были исследованы системы  $\text{ZrH}_{0,5}$ ,  $\text{ZrH}$ ,  $\text{ZrH}_{1,25}$ ,  $\text{ZrH}_{1,5}$ ,  $\text{ZrH}_{1,75}$ ,  $\text{ZrH}_2$  и чистый цирконий. Системы  $\text{ZrH}$ ,  $\text{ZrH}_{1,25}$ ,  $\text{ZrH}_{1,5}$ ,  $\text{ZrH}_{1,75}$  и  $\text{ZrH}_2$  имеют ГЦК структуру,  $\text{ZrH}_{0,5}$  и чистый цирконий имеют ГПУ структуру. В каждой системе, водород размещался в тетраэдрических междоузлиях. Для расчета

плотности состояний электронов использовались расчетные ячейки, состоящие из 4 атомов циркония (рисунок 17). Для описания электронной структуры в Zr и системе  $Zr_2H$  использовался набор k-точек  $13 \times 13 \times 4$ , в остальных системах –  $14 \times 14 \times 14$ . Для расчетов линейного отклика рассматривались системы  $Zr_2H$ ,  $Zr_2H_2$ ,  $Zr_4H_5$ ,  $Zr_2H_3$ ,  $Zr_4H_7$ ,  $Zr_2H_4$  и  $Zr_2$ . Набор k-точек в этом случае составлял  $14 \times 14 \times 10$  для Zr и системы  $Zr_2H$  и  $14 \times 14 \times 14$  для остальных систем. Набор q-точек необходимый для описания фононной структуры составлял  $7 \times 7 \times 5$  в Zr и системе  $Zr_2H$  и  $7 \times 7 \times 7$  в остальных системах. Постоянные решетки для этих структур приведены в таблице 4.

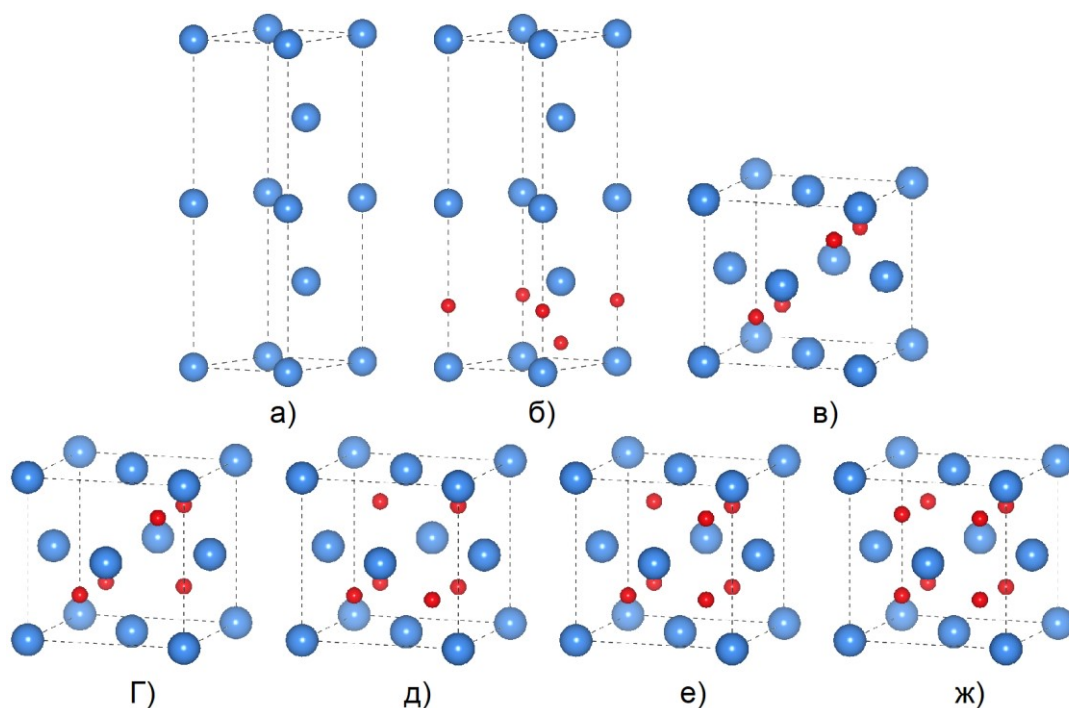


Рисунок 17 – Оптимизированные структуры для чистого циркония (а),  $ZrH_{0,5}$  (б),  $ZrH$  (в),  $ZrH_{1,25}$  (г),  $ZrH_{1,5}$  (д),  $ZrH_{1,75}$  (е),  $ZrH_2$  (ж). Атомы Zr показаны синим цветом, атомы H в тетраэдрических и октаэдрических междоузлиях показаны красным цветом

Таблица 4 – Постоянные решетки систем Zr-H с различными концентрациями H

Системы	Чистый Zr, ГПУ		Zr <sub>2</sub> H, ГПУ		ZrH, ГЦТ		ZrH <sub>1,25</sub> , ГЦТ	
	Наст. расчет	Эксп.	Наст. расчет	Эксп.	Наст. расчет	Эксп.	Наст. расчет	Пред. расчет
<i>a</i> , Å	3,2346	3,2317	3,2603	3,3	4,5754	4,5957	4,6130	4,79
<i>c</i> , Å	5,1678	5,1476	5,3962	5,145	5,0045	4,9686	5,0252	5,20
Системы	ZrH <sub>1,5</sub> , ГЦТ		ZrH <sub>1,75</sub> , ГЦТ		ZrH <sub>2</sub> , ГЦТ		ZrH <sub>2</sub> , ГЦК	
	Наст. расчет	Эксп.	Наст. расчет	Эксп.	Наст. расчет	Эксп.	Наст. расчет	Пред. расчет
<i>a</i> , Å	4,7276	4,65	4,9585	4,9087	5,0053	4,9087	4,8089	4,804
<i>c</i> , Å	4,8874	4,96	4,4651	4,5220	4,4106	4,5220	-	-

## 4.2 Результаты и обсуждения

На рисунке 18 представлены результаты расчетов удельного электрического сопротивления циркония в зависимости от температуры и концентрации водорода. Видно, что результаты настоящей работы и экспериментальные данные хорошо согласуются друг с другом. При низкой концентрации водорода ( $0 \leq x \leq 1,5$ ) с ростом концентрации водорода удельное сопротивление системы увеличивается. При высокой концентрации водорода, идет сильное снижение сопротивления с ростом концентрации водорода. Рассмотрим систему ZrH<sub>2</sub> и чистый цирконий, при температуре 300 К сопротивление у ZrH<sub>2</sub> ( $27,52 \times 10^4$  Ом·м) меньше, чем у чистого циркония ( $43,95 \times 10^4$  Ом·м), и этот результат хорошо согласуются с результатами эксперимента [11] ( $26,7 \times 10^4$  Ом·м для системы ZrH<sub>1,96</sub> и  $42,6 \times 10^4$  Ом·м для чистого циркония). Отметим, что результат расчета удельного сопротивления системы ZrH<sub>1,75</sub> ( $57,49 \times 10^4$  Ом·м) лежит в интервале между результатами

экспериментальных значений для системы  $\text{ZrH}_{1,74}$  ( $60,2 \times 10^4$  Ом·м) и для системы  $\text{ZrH}_{1,81}$  ( $54,7 \times 10^4$  Ом·м), т.е. можно считать наши результаты достоверными.

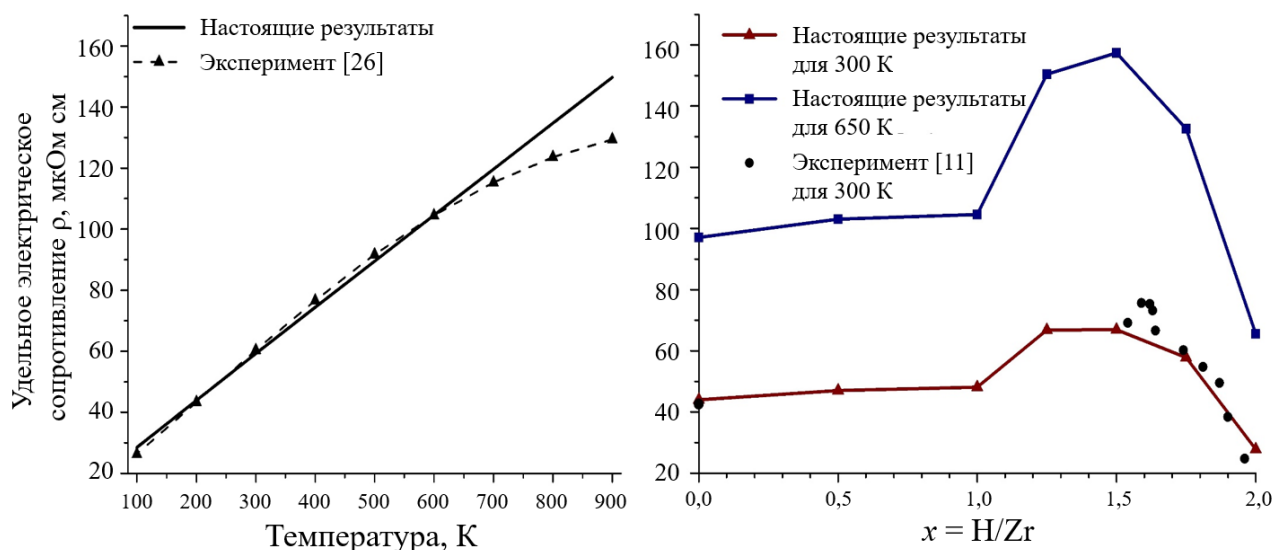


Рисунок 18 – Зависимость удельного электрического сопротивления чистого циркония от температуры (слева) и зависимость удельного электрического сопротивления циркония от концентрации водорода в нем (справа)

При высокой температуре (выше, чем 800 К), наши результат уже не согласуются с экспериментальными данными, это объясняется двумя фактами. Во-первых, при высокой температуре (почти 1137 К, согласно [26]) структура циркония переходит в ОЦК структуру. Во-вторых, при высокой температуре ангармонические эффекты для фононов оказывают значительно больше влияния и не могут игнорироваться. Как следствие, теория, лежащая в основе наших расчетов, уже не годится для решения этой проблемы. Рассмотрим зависимость электрического удельного сопротивления системы Zr-H от концентрации водорода при 300 К и 650 К, т. е. при комнатной температуре и рабочей температуре ядерного реактора. При концентрации водорода  $x > 1,5$

сопротивление резко уменьшается с ростом величины  $x$ , и при более высокой температуре сопротивление с ростом концентрации водорода снижается быстрее.

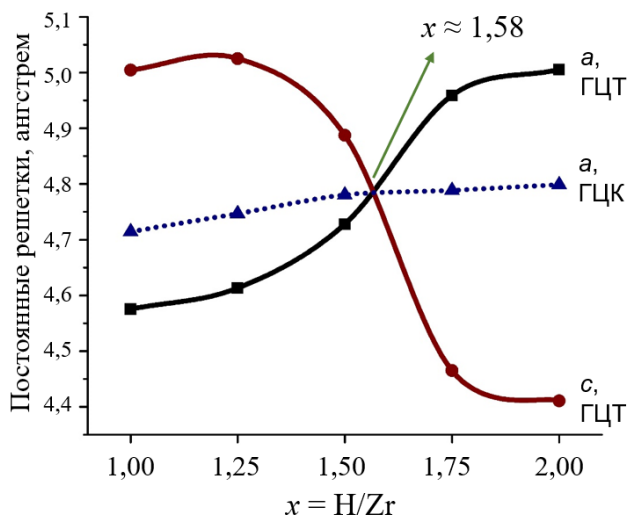


Рисунок 19 – Зависимость постоянных решетки гидрида циркония с ГЦК или ГЦТ структурами от концентрации водорода.

Для того, чтобы найти причину понижения сопротивления системы при высокой концентрации водорода, мы детально рассмотрим случаи гидрида циркония. Как показано на рисунке 19, с ростом концентрации водорода параметр решетки  $c$  уменьшается, а параметр  $a$  увеличивается. Концентрация  $x \approx 1,58$  при которой  $c = a$ , близка к концентрации  $x \approx 1,6$ , после которой сопротивление начинает падать при увеличении концентрации водорода. То есть, можно предположить, что понижение сопротивления связано с тетрагональным искажением ГЦК решетки.

Далее мы исследовали влияние тетрагонального искажения на сопротивление  $ZrH_2$ . Как было показано на рисунке 15б, тетрагональные искажения сильно влияют на фактор нестинга поверхности Ферми. Чем больше

значение фактора нестинга, тем выше вероятность электрон-фононного рассеяния на поверхности Ферми. Т.е. вероятность электрон-фононного рассеяния на поверхности Ферми у  $\delta$ -фазы  $\text{ZrH}_2$  значительно больше, чем у  $\varepsilon$ -фазы  $\text{ZrH}_2$ . При этом электрон-фононное взаимодействие у  $\delta$ -фазы  $\text{ZrH}_2$  сильнее, чем у  $\varepsilon$ -фазы  $\text{ZrH}_2$ , как показано на рисунке 20. Дополнительно, мы рассчитали одну промежуточную ситуацию с соотношением  $c/a = 0,94$  (среднее значение  $c/a$  для  $\delta$ - и  $\varepsilon$ - фаз). Видно, что с ростом значения соотношения  $c/a$  диапазон отрицательной частоты и значение функции Элиашберга становятся больше. Значение зависимости  $\rho(T)$  и ее наклон у  $\delta$ -фазы  $\text{ZrH}_2$  больше, чем у  $\varepsilon$ -фазы при температурах выше 200 К (см. рисунок 21). Это объясняется более сильным электрон-фононным взаимодействием в  $\delta$ -фазе  $\text{ZrH}_2$ . Так константа электрон-фононного взаимодействия  $\lambda$  и константа переноса  $\lambda_{tr}$  в  $\delta$ -фазе составляют 3,77 и 1,21, что значительно превышает соответствующие значения  $\lambda$  и  $\lambda_{tr}$  в  $\varepsilon$ -фазе (0,19 и 0,21, соответственно). Это значит, что в результате  $\delta$ - $\varepsilon$  фазового перехода электрон-фононное взаимодействие в  $\text{ZrH}_2$  становится слабее. Поскольку главный вклад в электрическое сопротивление металла вносит именно электрон-фононное взаимодействие, то, как следствие понижение значения  $c/a$  приводит к уменьшению сопротивления системы  $\text{Zr-H}$  (рисунок 21). Также необходимо отметить, что высота пика, наблюдаемого в спектрах  $\alpha^2F(\omega)$  и  $\alpha_r^2F(\omega)$  при 35,5 ТГц и характеризующего колебания атомов водорода в случае  $\delta$ -фазы в 2,3-4,3 раза выше, чем в случае  $\varepsilon$ -фазы.



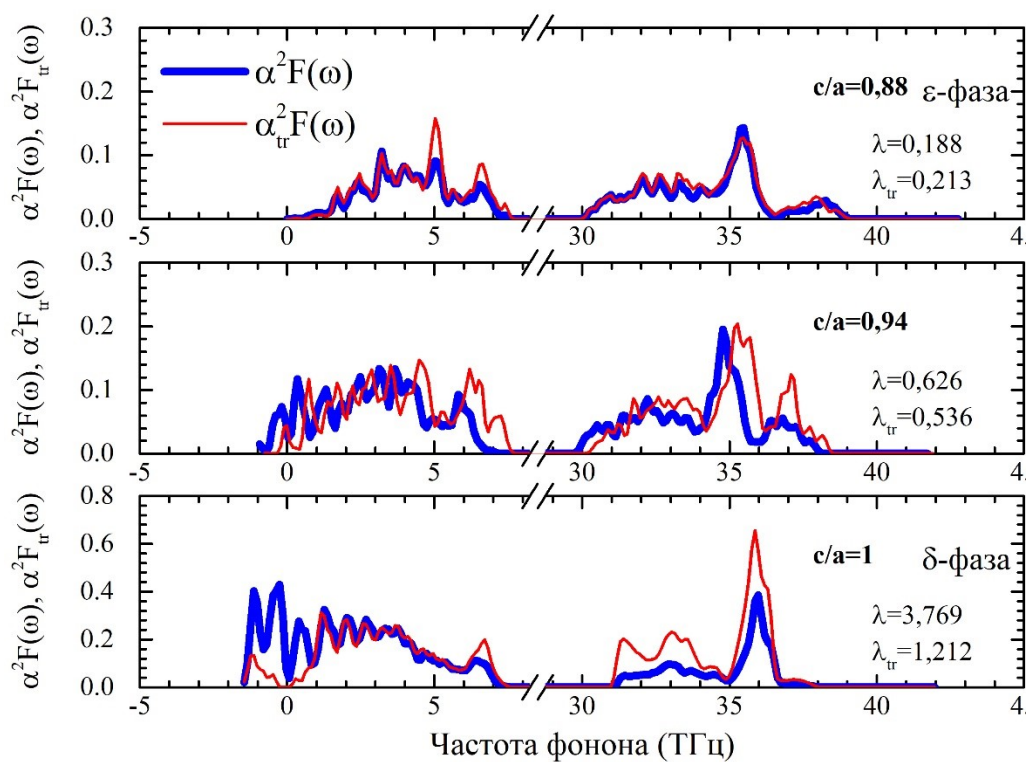


Рисунок 20 – Функция Элиашберга  $\alpha^2 F(\omega)$  и функция переноса Элиашберга  $\alpha_{tr}^2 F(\omega)$  для системы  $ZrH_2$  с различными значениями соотношения  $c/a$ .

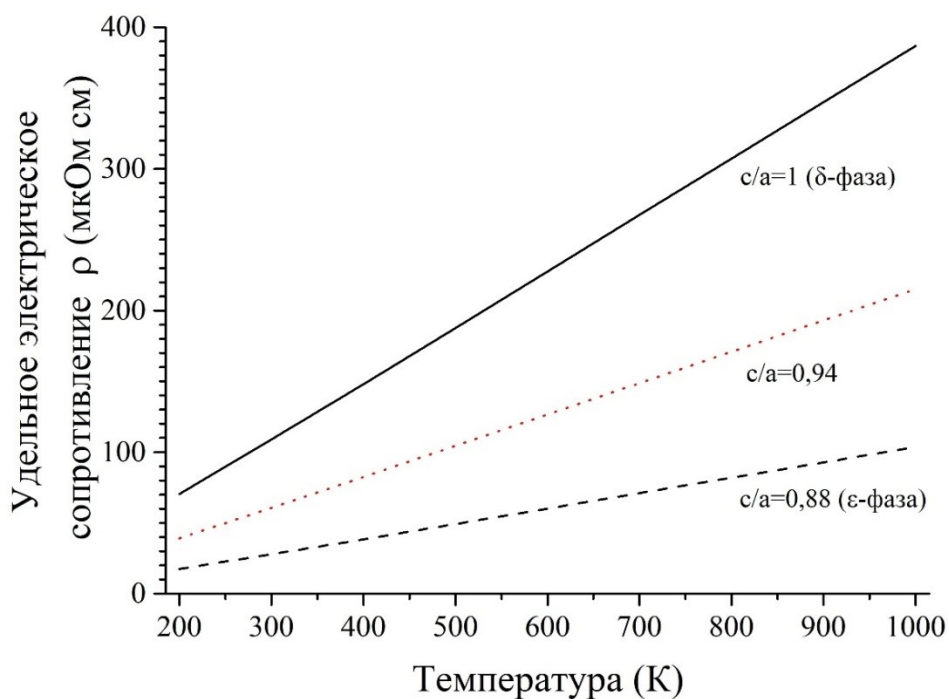


Рисунок 21 – Температурная зависимость удельного сопротивления вдоль направления  $[110]$  для системы  $ZrH_2$  с различными значениями соотношения  $c/a$

## **5 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение**

### **5.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения**

#### **5.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования**

Данная работа посвящена изучению из первых-принципов влияния водорода на свойства циркония, полученные результаты исследования заключается в водород-концентрационной зависимости атомной структурой, электронного строения и удельного электрического сопротивления циркония. Эти результаты помогают понимать особенности взаимодействия между атомами водорода и решеткой металла. Более того, они могут использоваться для контроля свойств материала и измерения примесей и дефектов в материале в эксперименте.

Поскольку данная работа является теоретическом исследованием, результаты данной работы только помогать нам понимать физический процесс, невозможно оценить ее перспективность на рынке.

### **5.2 SWOT-анализ**

SWOT – Strengths (сильные стороны), Weaknesses (слабые стороны), Opportunities (возможности) и Threats (угрозы) – представляет собой комплексный анализ научно-исследовательского проекта. SWOT-анализ применяют для исследования внешней и внутренней среды проекта. С

помощью матрицы SWOT результаты первого этапа SWOT-анализа представлять в таблицах 5 и 6.

Таблица 5 – Матрица SWOT

	<p><b>Сильные стороны научно-исследовательского проекта:</b></p> <p>С1. Заявленная экономичность и энергоэффективность метода.</p> <p>С2. Экологичность технологии.</p> <p>С3. Легкий интерфейс управления.</p> <p>С4. Легкое управление переменной величины.</p> <p>С5. Высокая повторяемость результатов исследований.</p> <p>С6. Безопасность операций исследований.</p>	<p><b>Слабые стороны научно-исследовательского проекта:</b></p> <p>Сл1. Отсутствие у потенциальных потребителей квалифицированных кадров по работе с научной разработкой.</p> <p>Сл2. Отсутствие инжиниринговой компании, способной построить производство под ключ.</p> <p>Сл3. Трудность определения параметров расчетов.</p> <p>Сл4. Низкий уровень проникновения на рынок.</p>
<p><b>Возможности:</b></p> <p>В1. Использование инновационной инфраструктуры ТПУ.</p> <p>В2. Отсутствие конкурентов.</p> <p>В3. Контроль свойства материала.</p> <p>В4. Дизайн новых материалов.</p>	<p>Заявленная экономичность и энергоэффективность метода и экологичность технологии уменьшают продукцию дизайна новых материалов.</p> <p>Легкое управление переменной величины повышает эффективность найти способ контролировать</p>	<p>Уровень проникновения на рынок низки, но дизайн новых материалов важно. При этом необходимо улучшить метод исследования и уменьшить трудность использования метода.</p>

	свойства материала.	
<b>Угрозы:</b> У1. Отсутствие спроса на новые технологии производства. У2. Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны государства.	Отсутствие спроса сильно ослабит позиции данного научного исследования. Тематика очень актуальна, и мы имеем оригинальные решения поставленной задачи, при этом считается наша работа имеет конкурентоспособность.	Низкий уровень проникновения на рынок способствует несвоевременному финансированию научного исследования при дальнейшем развитии проекта.

Таблица 6 – Интерактивная матрица проекта

Сильные стороны проекта							
Возможности проекта		C1	C2	C3	C4	C5	C6
	B1	-	-	+	+	-	+
	B2	-	-	-	-	0	-
	B3	+	+	+	+	0	0
	B4	+	+	+	+	+	0

### 5.3 Планирование научно-исследовательских работ

#### 5.3.1 Структура работ в рамках научного исследования

Для выполнения и планирования данной работы по теме «влияние водорода на удельное электрическое сопротивление циркония: расчеты из первых принципов», сначала нужно ее разделить на несколько частей, то есть различные этапы:

1. Подготовительный этап. Выбор темы; анализ актуальности темы, анализ информации по выбранной теме. Техничко-экономическое обоснование целесообразности проведения исследований по данной теме;
2. Изучение литературы по теме, формирование теоретической части. Выявление возможных направлений исследования, календарное планирование работ;
3. Проведение расчетов по теоретической части;
4. Количественная оценка расчетного исследования, выбор параметров, проведение численного моделирования;
5. Анализ результатов, выводы и предложения по теме, обобщение результатов разработки. Составление технологического отчета;
6. Завершающий этап. Утверждение результатов работы, заключение, подготовка отчетной документации.

Научные исследования выполнили научный руководитель и студент.

Таблица 7 – Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№ работ	Содержание работ	Должность исполнителя
Создание темы	1	Составление и утверждение темы	Научный руководитель
Выбор направления исследования	2	Подбор и изучение материалов по теме	Студент
	3	Выбор направления исследований	Научный руководитель, студент
	4	Календарное планирование работ по теме	Научный руководитель, студент

Теоретические и практические исследования	5	Выбор методики для исследований	Научный руководитель, студент
	6	Ознакомление с методикой исследованием и программным обеспечением	Студент
	7	Определение параметров расчета	Научный руководитель, студент
	8	Проведения расчета на ЭВМ	Студент
Обобщение и оценка результатов	9	Проверка полученных результатов	Студент
	10	Оформление заключение	Студент
Оформление отчета по НИР	11	Составление пояснительной записки	Студент

### 5.3.2 Определение трудоемкости выполнения работ

Трудовые затраты в большинстве случаях образуют основную часть стоимости разработки, поэтому важным моментом является определение трудоемкости работ каждого из участников научного исследования.

Трудоемкость выполнения научного исследования оценивается экспертным путем в человеко-днях и носит вероятностный характер, т.к. зависит от множества трудно учитываемых факторов. Для определения ожидаемого (среднего) значения трудоемкости  $t_{ожі}$  используется следующая формула:

$$t_{ожі} = \frac{3t_{\min i} + 2t_{\max i}}{5}, \quad (5.1)$$

где  $t_{ожі}$  – ожидаемая трудоемкость выполнения  $i$ -ой работы чел.-дн.;

$t_{\min i}$  – минимально возможная трудоемкость выполнения заданной  $i$ -ой работы (оптимистическая оценка: в предположении наиболее благоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.;

$t_{\max i}$  – максимально возможная трудоемкость выполнения заданной  $i$ -ой работы (пессимистическая оценка: в предположении наиболее неблагоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.

Исходя из ожидаемой трудоемкости работ, определяется продолжительность каждой работы в рабочих днях  $T_p$ , учитывающая параллельность выполнения работ несколькими исполнителями.

$$T_{pi} = \frac{t_{ожи}}{Ч_i}, \quad (5.2)$$

где  $T_{pi}$  – продолжительность одной работы, раб. дн.;

$Ч_i$  – численность исполнителей, выполняющих одновременно одну и ту же работу на данном этапе, чел.

### 5.3.3 Разработка графика проведения научного исследования

При выполнении дипломных работ студенты в основном становятся участниками сравнительно небольших по объему научных тем. Поэтому наиболее удобным и наглядным является построение ленточного графика проведения научных работ в форме диаграммы Ганта.

Для удобства построения графика, длительность каждого из этапов работ из рабочих дней следует перевести в календарные дни. Для этого необходимо воспользоваться следующей формулой:

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k_{\text{кал}}, \quad (5.3)$$

где  $T_{ki}$  – продолжительность выполнения  $i$ -й работы в календарных днях;

$T_{pi}$  – продолжительность выполнения  $i$ -й работы в рабочих днях;

$k_{\text{кал}}$  – коэффициент календарности.

Коэффициент календарности определяется по следующей формуле:

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}}, \quad (5.4)$$

где  $T_{\text{кал}}$  – количество календарных дней в году;

$T_{\text{вых}}$  – количество выходных дней в году;

$T_{\text{пр}}$  – количество праздничных дней в году.

В 2017 году 365 календарных дней, из них 52 выходных дня и 14 праздничных дней. Тогда коэффициент календарности равен:

$$k_{\text{кал}} = \frac{365}{365 - 52 - 14} = 1,22, \quad (5.5)$$

Все рассчитанные значения представлены в таблице 4.

Таблица 8 – Длительность этапов работ и число исполнителей, занятых на каждом этапе

Название работы	Трудоемкость работ						Исполнитель и		Длительност ь работ в рабочих днях $T_{pi}$		Длительност ь работ в календарны х днях $T_{ki}$	
	$t_{min}$ , чел-ди н		$t_{max}$ , чел-ди н		$t_{ожi}$ , чел-дин							
	Р	С	Р	С	Р	С	Р	С	Р	С	Р	С
Составление и утверждение темы	3	-	5	-	3,8	-	+	-	3,8	-	4,56	-
Подбор и изучение материалов по теме	-	14	-	30	-	20, 4	-	+	-	20,4	-	24,48
Выбор направления исследований	2	2	5	5	3,2	3,2	+	+	3,2	3,2	3,84	3,84



Календарное планирование работ по теме	1	1	2	2	1,4	1,4	+	+	1,4	1,4	1,7	1,7
Выбор методики для исследований	1	1	2	2	1,4	1,4	+	+	1,4	1,4	1,7	1,7
Ознакомление с методикой исследования и программным обеспечением	7	7	15	15	10,2	10,2	+	+	10,2	10,2	12,4	12,4
Определение параметров расчета	5	5	20	20	7,4	7,4	+	+	7,4	7,4	9	9
Проведения расчета на ЭВМ	-	40	-	70	-	52	-	+	-	52	-	62,4
Проверка полученных результатов	-	4	-	7	-	5,2	-	+	-	5,2	-	6,3
Оформление заключения	-	4	-	7	-	5,2	-	+	-	5,2	-	6,3
Составление пояснительной записки	-	2	-	7	-	4	-	+	-	4	-	4,9
<b>Итого:</b>									27,4	110,4	33	133

На основе таблицы 8 строится календарный план-график. График строится для максимального по длительности исполнения работ в рамках научно-исследовательского проекта на основе таблицы 9 с разбивкой по месяцам и декадам (10 дней) за период времени дипломирования. При этом работы на графике следует выделить различной штриховкой в зависимости от исполнителей, ответственных за ту или иную работу.

Таблица 9 – Календарный план-график проведения НИОКР по теме.

№ работ	Вид работ	Исполнители	T <sub>ki</sub> , кал.	Продолжительность выполнения работ
---------	-----------	-------------	------------------------	------------------------------------

			дн.	январь			февр			март			апрель			май			июнь
				1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1
1	Составление и утверждение темы	Руководитель	5																
2	Подбор и изучение материалов по теме	Студент	25																
3	Выбор направления исследований	Руководитель, студент	4																
4	Календарное планирование работ по теме	Руководитель, студент	2																
5	Выбор методики для исследований	Руководитель, студент	2																
6	Выбор методики для исследований	Руководитель, студент	2																
7	Ознакомление с методикой исследованием и программным обеспечением	Руководитель, студент	13																



$\Pi_i$  – цена приобретения единицы  $i$ -го вида потребляемых материальных ресурсов (руб./шт., руб./кг, руб./м, руб./м<sup>2</sup> и т.д.);

$k_T$  – коэффициент, учитывающий транспортно-заготовительные расходы, равно 20%.

Таблица 5 – Материальные затраты

Наименование	Единица измерения	Количество		Цена за ед., руб.		Затраты на материалы, (З <sub>м</sub> ), руб.	
		Р	С	Р	С	Р	С
Бумага	лист	100	300	2	2	240	720
Ручка	шт.	3	5	20	45	72	270
Тетрадь	шт.	2	4	10	10	24	48
Итого:						336	1038

#### 5.3.4.2 Основная заработная плата исполнителей темы

Основная заработная плата (З<sub>осн</sub>) руководителя (лаборанта, инженера) от предприятия (при наличии руководителя от предприятия) рассчитывается по следующей формуле:

$$З_{осн} = З_{дн} \cdot T_p, \quad (5.7)$$

где З<sub>осн</sub> – основная заработная плата одного работника;

$T_p$  – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн. (таблица 8);

З<sub>дн</sub> – среднедневная заработная плата работника, руб.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$З_{дн} = \frac{З_m \cdot M}{F_d}, \quad (5.8)$$

где  $Z_m$  – месячный должностной оклад работника, руб.;

$M$  – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

при отпуске в 24 раб. дня  $M=11,2$  месяца, 5-дневная неделя;

при отпуске в 48 раб. дней  $M=10,4$  месяца, 6-дневная неделя;

$F_d$  – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн., как показано в таблице 11.

Таблица 11 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Студент
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней	52	104
- выходные дни	14	14
- праздничные дни		
Потери рабочего времени	48	48
- отпуск	0	0
- невыходы по болезни		
Действительный годовой фонд рабочего времени	251	199

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_m = Z_{tc} \cdot (1 + k_{пр} + k_d) \cdot k_p, \quad (5.9)$$

где  $Z_{tc}$  – заработная плата по тарифной ставке, руб.;

$k_{пр}$  – премиальный коэффициент, равный 0,3 (т.е. 30% от  $Z_{tc}$ );

$k_d$  – коэффициент доплат и надбавок составляет примерно 0,2 – 0,5;

$k_p$  – районный коэффициент, равный 1,3.

Таблица 6 – Расчёт основной заработной платы.

Исполнители	$Z_{tc}$ ,	$k_{пр}$	$k_d$	$k_p$	$Z_m$ , руб.	$Z_{дн}$ ,	$T_p$ , раб.	$Z_{осн}$ , руб.
-------------	------------	----------	-------	-------	--------------	------------	--------------	------------------

	руб.					руб.	дн.	
Руководитель	33150	0,3	0,2	1,3	64642,5	1373,55	33	88387,67
Студент	8000	0,3	0,2	1,3	15600	815,28	133	108432,24
Итого:								196819,91

#### 5.3.4.3 Дополнительная заработная плата исполнителей темы

Расчет дополнительной заработной платы ведется по следующей формуле:

$$З_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot З_{\text{осн}} , \quad (5.10)$$

где  $k_{\text{доп}}$  – коэффициент дополнительной заработной платы, для данного проекта 0,12. Для руководителя  $З_{\text{доп р}} = 88387,67 \times 0,12 = 10606,52$  руб., для студента  $З_{\text{доп с}} = 108432,24 \times 0,12 = 13011,87$  руб., сумма равна  $10606,52 + 13011,87 = 23618,39$  руб..

#### 5.3.4.4 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

Величина отчислений во внебюджетные фонды определяется исходя из следующей формулы:

$$З_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (З_{\text{осн}} + З_{\text{доп}}) , \quad (5.11)$$

где  $k_{\text{внеб}}$  – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.).

Отчисления во внебюджетные фонды представлены в таблице 13.

Таблица 7 – Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнитель	Основная заработная плата, руб.	Дополнительная заработная плата, руб.
Руководитель проекта	88387,67	10606,52
Студент-дипломник	108432,24	13011,87

Коэффициент отчислений во внебюджетные фонды	0,302	0,302
<b>Итого</b>		<b>66572,37</b>

#### 5.3.4.4 Накладные расходы

Накладные расходы учитывают прочие затраты организации, не попавшие в предыдущие статьи расходов: печать и ксерокопирование материалов исследования, оплата услуг связи, электроэнергии, почтовые и телеграфные расходы, размножение материалов и т.д.

В данной работе тратили электрическую энергию  $W = P \cdot t = 400 \text{ Вт} \cdot 62,4 \text{ дн.} \cdot 8 \text{ час/дн.} = 199680 \text{ Вт} \cdot \text{час} = 199,68 \text{ кВт} \cdot \text{час}$ , требуется  $199,68 \cdot 1,58 = 315,5 \text{ руб.}$

#### 5.3.4.5 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта

Рассчитанная величина затрат научно-исследовательской работы (темы) является основой для формирования бюджета затрат проекта, который при формировании договора с заказчиком защищается научной организацией в качестве нижнего предела затрат на разработку научно-технической продукции.

Таблица 14 – Расчет бюджета затрат НТИ

Наименование статьи	Сумма, руб.		Примечание
	Руководитель	Студент	
1. Материальные затраты НТИ	336	1038	Таблица 11
2. Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	88387,67	108432,24	Таблица 12
3. Дополнительная заработная плата исполнителей темы	10606,52	13011,87	Пункт 5.3.4.3

4. Отчисления во внебюджетные фонды	29896,25	36676,12	Таблица 13
5. Накладные расходы	0	315,5	Пункт 5.3.4.3
6. Бюджет затрат НТИ	129226,44	159473,73	

#### 5.4 Оценка эффективности проекта

В результате выполнения поставленных в данном разделе задач, можно сделать следующие выводы:

1. В данном научно-исследованном проекте используется эффективный и качественный метод, затрат на реализацию проекта 288700,17 руб.;
2. Результаты данного проекта можно использоваться для понимания особенности взаимодействия водорода и металла, также для изготовления новых материалов;
3. Оценка ресурсоэффективности проекта, проведенная по интегральному показателю, дала высокий результат, что говорит об эффективности реализации технического проекта.

Результаты данная работа имеют важные теоретические и практические значения, позволяет повышать уровень понимания физических процессов в системе водород-металла.



## **6 Социальная ответственность**

### **6.1 Производная безопасность**

Данная работа посвящена расчетами из первых-принципов влияния водорода на удельное электрическое сопротивление циркония. Сегодня, технологии компьютерного моделирования становятся популярным и эффективным методом для исследования свойств материалов. Эти методы имеют высокую безопасность для исследователей, но при выполнении работ с помощью персональной электронно-вычислительной машины (ПЭВМ) также возможно взаимодействуют с некоторыми вредными факторами:

- Микроклимат;
- Электромагнитное излучение;
- Недостаточная освещенность,

и с следующими опасными факторами:

- Поражение электрическим током;
- Возникновения пожара.

### **6.2 Анализ вредных факторов**

#### **6.2.1 Микроклимат**

Типичные показатели микроклимат заключаются в температуре, влажности и скорости движения воздуха. При планировании условий труда нужно стремиться к созданию в производственных помещениях оптимальных микроклиматических условий. В таблице 15 представлены оптимальные значения этих показателей микроклимата согласно СанПин 2.2.4.548-96.

Таблица 8 – Оптимальные значения показателей микроклимата

Период года	Температура, °С	Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный	22-24	40-60	0,1
Теплый	23-25	40-60	0,1

### 6.2.2 Электромагнитное излучение

Основной вредный фактор при использовании ЭВМ заключается в электромагнитном излучении. Нормы вредных допустимых уровней (ВДУ) электромагнитного излучения ПЭВМ установлены в документе СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03, как показаны в таблице 16.

Распространение электромагнитного поля происходит с помощью электромагнитных волн, которые в свою очередь излучают частицы заряда, молекулы, атомы и другие составляющие. Вред электромагнитного излучения официально доказан и подтвержден соответствующими исследованиями ученых, поэтому по мере возможности нужно ограничивать его влияние на организм человека.

Таблица 9 – Временные допустимые уровни ЭМП , создаваемых ПЭВМ

Наименование параметров		ВДУ
Напряжённость электрического поля	В диапазоне частот 5 Гц-2 кГц	25 В/м
	В диапазоне частот 2 кГц-400 кГц	2,5 В/м
Плотность магнитного потока	В диапазоне частот 5 Гц-2 кГц	250 нТл
	В диапазоне частот 2 кГц-400 кГц	25 нТл
Электростатический потенциал экрана видеомонитора		500 В

### 6.2.3 Недостаточная освещенность

Согласно ГОСТ 12.0.003.-86 недостаточная освещенность рабочей зоны является вредным производственным фактором, который может вызвать ослепленность или привести к быстрому утомлению и снижению работоспособности. Свет влияет на физиологическое состояние человека, правильно организованное освещение стимулирует протекание процессов высшей нервной деятельности и повышает работоспособность. При недостаточном освещении человек работает менее продуктивно, быстро устает, растет вероятность ошибочных действий, что может привести к травматизму. В зависимости от длины волны, свет может оказывать возбуждающее (оранжево-красный) или успокаивающее (желто-зеленый) действие.

Согласно СП 52.13330.2011, требования к освещению помещений промышленных предприятий (КЕО, нормируемая освещенность, допустимые сочетания показателей ослепленности и коэффициента пульсации освещенности) следует принимать по таблице 17.

Таблица 10 – Требования к освещению помещений промышленных предприятий

Характеристика зрительной работы	Наименьший или эквивалентный размер объекта различения, мм	Разряд зрительной работы	Подразряд зрительной работы	Контраст объекта с фоном	Характеристики фона	Искусственное освещение		
						Освещенность, лк		
						При системе комбинированного освещения		При системе общего освещения
						Всего	В том числе от общего	
Высокой точности	0,3-0,5	III	г	Средний, большой	Светлый, средний	400	200	200

## **6.3 Анализ опасных факторов**

### **6.3.1 Статическое электричество**

Электробезопасность – система организационных и технических мероприятий и средств, обеспечивающих защиту людей от вредного и опасного воздействия электротока, электродуги, электромагнитного поля и статического электричества (согласно ГОСТ 12.1.009-76). Электрический ток, проходя через тело человека, производит тепловое, химическое и биологическое воздействие, тем самым нарушая нормальную жизнедеятельность. Работники, принимаемые для выполнения работ в электроустановках, должны иметь профессиональную подготовку, соответствующую характеру работы.

Поражение электрическим током возникает при соприкосновении с электрической цепью, в которой присутствуют источники напряжения и/или источники тока, способные вызвать протекание тока по попавшей под напряжение части тела. Обычно чувствительным для человека является пропускание тока силой более 1 мА. Кроме того, на установках высокого напряжения возможен удар электрическим током без прикосновения к токоведущим элементам, в результате утечки тока или пробоя воздушного промежутка с образованием электродуги.

### **6.3.2 Возникновения пожара**

Пожарная безопасность обеспечивается системой предотвращения пожара и системой пожарной защиты. Во всех служебных помещениях обязательно должен быть “План эвакуации людей при пожаре”,

регламентирующий действия персонала в случае возникновения очага возгорания и указывающий места расположения пожарной техники.



Рис. 20. – План эвакуации при пожаре и других чрезвычайной ситуации

#### 6.4 Экологическая безопасность

Данная работа реализовалась с применением ПЭВМ, такие операции относятся к предприятиям пятого класса, и не является экологически опасной работой.

#### 6.5 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

Согласно ГОСТ Р 22.0.02-2016, безопасность в чрезвычайных ситуациях – это состояние защищенности населения, объектов экономики и окружающей среды от опасностей в чрезвычайных ситуациях. Для данного проекта

чрезвычайная ситуация, которая возможно возникнуть на рабочем месте, это пожар, про этом мы уже обсудили в разделе 6.3.2.

## **6.6 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности**

1. СанПиН 2.2.4.548-96 Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений.
2. СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы.
3. ГОСТ 12.0.003-2015 Система стандартов безопасности труда. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация.
4. СП 52.13330.2011 Естественное и искусственное освещение. Актуализированная редакция СНиП 23-05-95\*.
5. ГОСТ 12.1.009-76 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Электробезопасность. Термины и определения.
6. ГОСТ Р 22.0.02-2016 Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Термины и определения.

## Заключение

В настоящей работе в рамках теории функционала электронной плотности и теории возмущений функционала электронной плотности методом псевдопотенциала исследовано влияние водорода на атомную структуру, электронное строение и электрическое сопротивление циркония в зависимости от концентрации водорода в его решетке.

Получено, что системе  $ZrH_x$  энергетически наиболее выгодно иметь ГПУ структуру решетки при концентрации водорода  $x = 0,25$  и  $0,5$ , и ГЦТ структуру при концентрации водорода  $1 \leq x \leq 2$ . Во всех случаях тетраэдрическая координация атомов водорода в цирконии энергетически более выгоднее, чем октаэдрическая. При концентрации водорода  $0 \leq x \leq 1,5$  зависимость удельного электрического сопротивления цирконии прямо пропорциональна концентрации  $x$ . При концентрации водорода  $1,5 < x \leq 2$  наблюдается значительное снижение сопротивления с ростом концентрации водорода, в результате чего при температуре 300 К сопротивление у  $ZrH_2$  (27,52 мкОм·см) меньше, чем у чистого циркония (43,95 мкОм·см).

Установлено, что понижение электрического сопротивления циркония с ростом концентрации водорода связано с увеличением тетрагональных искажений ГЦК решетки  $\delta$ -гидрида циркония. При концентрации водорода  $1 \leq x \leq 2$  отношение параметров решетки  $c/a$  уменьшается с ростом концентрации водорода. Начиная с концентрации  $x \approx 1,58$ , тетрагональные искажения решетки приводят к формированию  $\varepsilon$ -гидрида циркония с более слабым



электрон-фононным взаимодействием по сравнению с  $\delta$ -гидридом, что, в свою очередь, и обуславливает уменьшение электрического сопротивления гидроциркония.

## Список литературы

1. Mueller W.M. Metal hydrides / W. M. Mueller, J. P. Blackledge, G. G. Libowitz // «Elsevier», 2013 – 790 p.
2. Fukai Y. The metal-hydrogen system: basic bulk properties / «Springer Science & Business Media», 2012 – 359 p.
3. Sakintuna B. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: a review / B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher // Int. J. Hydrogen Energy – 2007. – Vol. 32, №9. – Pages 1121-1140.
4. Займовский, Александр Семенович. Циркониевые сплавы в атомной энергетике / А. С. Займовский, А. В. Никулина, Н. Г. Решетников. – Москва: Энергоатомиздат, 1981. – 232 с.
5. Zielinski A. Hydrogen-enhanced degradation and oxide effects in zirconium alloys for nuclear applications / A. Zielinski, S. Sobieszczyk // Int. J. Hydrogen Energy – 2011. – Vol. 36, №14. – P. 8619-8629.
6. The H-Zr (Hydrogen-Zirconium) System / E. Zuzek, J. Abriata, A. San-Martin et al. // Bulletin of Alloy Phase Diagrams – 1990. – Vol. 11, №4. – P. 385-395.
7. Wang F. Mechanical and structural stability of zirconium dihydride / F. Wang, H. Gong // Int. J. Hydrogen Energy – 2012. – Vol.37, №12. – P. 9688-9695.
8. Wang F. First principles study of various Zr-H phases with low H concentrations / F. Wang, H. R. Gong // Int. J. Hydrogen Energy – 2012. – Vol.37, №17. – P. 12393-12401.

9. Quijano R. Electronic structure and energetics of the tetragonal distortion for  $\text{TiH}_2$ ,  $\text{ZrH}_2$ , and  $\text{HfH}_2$ : A first-principles study / Quijano Ramiro, de Coss Romeo, Singh David J. // *Phys. Rev. B* – 2008. – Vol. 80, №18. – P. 184103(1-8).
10. Domain C. Atomic-scale Ab-initio study of the Zr-H system: I. Bulk properties / C. Domain, R. Besson, A. Legris // *Acta Mater.* – 2002. – Vol. 50, №13. P. 3513-3526.
11. Bickel P.W. Electrical Properties of Hydrides and Deuterides of Zirconium / P. W. Bickel, T. G. Berlincourt // *Phys. Rev. B* – 1970. – Vol. 2, №12. – P. 4807-4813.
12. Kinetics of hydrogen in Zr-H and Zr-D systems / Alexander Grib, George Khadzhay, Boris Merisov et al. // *Int. J. Hydrogen Energy* – 2010. – Vol. 35, №11. – P. 5442-5447.
13. The H-Zr (hydrogen-zirconium) system / E. Zuzek, J. P. Abriata, A. San-Martin et al. // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* – 1990. – Vol. 11, №4. – P. 385-395.
14. Beck R.L. Zirconium-Hydrogen Phase System / *Trans. ASM* – 1962. – Vol. 55, Pages 542-555.
15. Jamieson J.C. Crystal Structures of Titanium, Zirconium, and Hafnium at High Pressures // *Science* – 1963. – Vol. 140, №3356. – P. 72-73.
16. Mishra S. Formation of the gamma phase by a peritectoid reaction in the zirconium-hydrogen system / S. Mishra, K. S. Sivaramakrishnan, M. K. Asundi // *J. Nucl. Mater.* – 1972. – Vol. 45, №3. – P. 235-244.
17. Barraclough K.G. The nature of the  $\gamma$ -phase in zirconium-hydrogen alloys

// K. G. Barraclough, C. J. Beevers / J. Less Common Met. – 1974. – Vol. 35, №1. – P. 177-179.

18. Solodinin A.M. Autoradiography and metallography of  $\gamma$ -phase in the Zr-H system / A. M. Solodinin, E. B. Bojko, R. A. Andrievskij // Journal Russ. Metall. – 1978. – Vol. 10, №1. – P. 198-203.

19. Lanzani L. Comments on the stability of zirconium hydride phases in Zircaloy / L. Lanzani, M. Ruch // J. Nucl. Mater. – 2004. – Vol. 324, №2. – P. 165-176.

20. Effects of thermal treatments on the lattice properties and electronic structure of  $\text{ZrH}_x$  / R. C. Bowman Jr., B. D. Craft, J. S. Cantrell et al. // Phys. Rev. B – 1985. – Vol. 31, №9. – P. 5604-5615.

21. Cantrell J.S. X-ray diffraction and nuclear magnetic resonance studies of the relationship between electronic structure and the tetragonal distortion in zirconium hydride ( $\text{ZrH}_x$ ) / Joseph S. Cantrell, R. C. Jr. Bowman, D. B. Sullenger // J. Phys. Chem. – 1984. – Vol. 88, №5. – P. 918-923.

22. Niedźwiedź K.  $^{91}\text{Zr}$  NMR in non-stoichiometric zirconium hydrides,  $\text{ZrH}_x$  ( $1.55 \leq x \leq 2$ ) / K. Niedźwiedź, B. Nowak, O. J. Żogał // J. Alloy. Compd. – 1993. – Vol. 194, №1. – P. 47-51.

23. Electronic structure of zirconium hydride: A proton NMR study / R. C. Bowman Jr., E. L. Venturini, B. D. Craft et al. // Phys. Rev. B – 1983. – Vol. 27, №3. – P. 1474-1488.

24. Gupta M. Embrittlement and the Bistable Crystal Structure of Zirconium Hydride // Phys. Rev. B – 1998. – Vol. 81, №15. – P. 3300.

25. Identification and characterization of a new zirconium hydride / Z. Zhao, J.-P. Morniroli, A. Legris et al. // J. Microsc. – 2008. – Vol. 232, Issue3. – P. 410-421.
26. Desai P.D. Electrical Resistivity of Vanadium and Zirconium / P. D. Desai, H. M. James, C. Y. Ho // J. Phys. Chem. Ref. Data – 1984. – Vol. 13, №4. – P. 1097-1130.
27. Hohenberg P. Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn // Phys. Rev. B – 1964. – Vol. 136, №3B. – P. 864-871.
28. Kohn W. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // W. Kohn, L. J. Sham / Phys. Rev. B – 1965. – Vol. 140, №4A. – P. 1133-1138.
29. de Gironcoli S. Lattice dynamics of metals from density functional perturbation theory / Phys. Rev. B – 1995. – Vol. 51, №10. – P. 6773-6776.
30. Baroni S. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory / Stefano Baroni, Stefano de Gironcoli, Andrea Dal Corso // Rev. Mod. Phys. – 2001. – Vol. 73, No. 2. – P. 515-562.
31. Savrasov S.Y. Electron-phonon interactions and related physical properties of metals from linear-response theory / S. Y. Savrasov, D. Y. Savrasov // Phys. Rev. B – 1996. – Vol. 54, №23. – P. 16487-16501.
32. Hamann D.R. Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials // Phys. Rev. B – 2013. – Vol. 88., №8. – P. 085117(1-10).
33. Perdew J.P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77, №18. – P. 3865-3868.

34. ABINIT – abinit [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.abinit.org>.
35. Verstraete M. Smearing scheme for finite-temperature electronic-structure calculations / Matthieu Verstraete, Xavier Gonze // Phys. Rev. B –2001. – Vol. 65, №3. – P. 035111(1-6).
36. Eitan R. Optimal control with accelerated convergence: Combining the Krotov and quasi-Newton methods / Reuven Eitan, Michael Mundt, David J. Tannor // Phys. Rev. A – 2011. – Vol. 83, №5. – P. 053426(1-10).
37. Zhao Z. Motif-based Hessian matrix for ab initio geometry optimization of nanostructures / Zhengji Zhao, Lin-Wang Wang, Juan Meza // Phys. Rev. B – 2006. – Vol. 73, №19. – P. 193309(1-4).
38. Chadi D. I. Special Points in the Brillouin Zone / D. I. Chadi, Marvin L. Cohen // Phys. Rev. B – 1973. – Vol. 8, №12. – P. 5747-5753.
39. Monkhorst H. J. Special points for Brillouin-zone integrations / Hendrik J. Monkhorst, James D. Pack // Phys. Rev. B – 1976. – Vol. 13, №12. – P. 5188-5192.
40. Smith E. Near threshold delayed hydride crack growth in zirconium Alloys // J. Mater. Sci. –1995. – Vol. 30, №23. – P. 5910-5914.
41. Fisher E.S. Single-crystal elastic moduli and the hcp/bcc transformation in Ti, Zr and Hf / E. S. Fisher, C. J. Renken // Phys. Rev. – 1964. – Vol. 135, №2A. – P. 482-494.
42. Phonon dispersion of the bcc phase of group-IV metals. II. bcc zirconium, a model case of dynamical precursors of martensitic transitions / A. Heiming, W.

Petry, J. Trampenau et al. // Phys. Rev. B – 1991. – Vol. 43, № 13. – P. 10948-10962.

43. Aguayo A. Elastic stability and electronic structure of fcc Ti, Zr, and Hf: a first-principles study / A. Aguayo, G. Murrieta, R. de Coss // Phys. Rev. B – 2002. – Vol. 65, №9. – P. 092106(1-4).

44. Domain C. Atomic-scale ab-initio study of the Zr-H system: I. bulk properties / Christophe Domain, R. Besson, A. Legris // Acta Mater. – 2002. – Vol. 50. – P. 3513–3526.

45. Vaughan D.A. High temperature X-ray diffraction investigation of the ZrH System / D. A. Vaughan, J. R. Bridge // J. Met. –1956. – Vol. 8. – P. 528-531.

46. Aladjem A. Zirconium-hydrogen // Solid State Phenomena – 1996. – Vol. 281. – P. 49-50.

47. Griessen R. Riesterer T. Heat of formation models // In: Schlapbach L, editor. Hydrogen in intermetallic compounds I. Berlin: Springer, 1988. – p. 219-284.

48. Electronic structure of metal hydrides. IV. TiH<sub>x</sub>, ZrH<sub>x</sub>, HfH<sub>x</sub>, and the fcc-fct lattice distortion / J. H. Weaver, D. J. Peterman, D. T. Peterson et al. // Phys. Rev. B – 1981. – Vol. 23, №4. – P. 1692-1698.

49. Veal B.W. X-ray photoemission spectroscopy study of zirconium hydride / B. W. Veal, D. J. Lam, D. G. Westlake // Phys. Rev. B – 1979. – Vol. 19, №6. – P. 2856-2863.

50. Cassidy M.P. The crystallography of hydride formation in zirconium: II. the  $\delta \rightarrow \epsilon$  transformation / M. P. Cassidy, C. M. Wayman // Metall. Trans. A – 1980. –

Vol. 11A. – P. 57-67.

51. Miwa K. First-principles study on 3d transition-metal dihydrides / Kazutoshi Miwa, Atsuo Fukumoto // Phys. Rev. B – 2002. – Vol. 65, №15. – P. 155114(1-7).

52. Wolf W. First-principles investigations of transition metal dihydrides,  $\text{TH}_2$ :  $\text{T} = \text{Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb}$ ; energetics and chemical bonding / Walter Wolf, Peter Herzig // J. Phys.: Condens. Matter – Vol. 12, №21. – P. 4535-4551.

53. Kulkova S.E. Electronic structure and lattice stability in the dihydrides of titanium, zirconium, and hafnium / S. E. Kul'kova, O. N. Muryzhnikova, I. I. Naumov // Phys. Solid State – 1999. – Vol. 41, №11. – P. 1763–1770.

54. Satterthwaite C.B. Superconductivity of hydrides and deuterides of thorium / C. B. Satterthwaite, I. L. Toepke // Phys. Rev. Lett. – 1970. – Vol. 21, №11. – P. 741-743.

55. Skoskiewicz T. Superconductivity in the palladium-hydrogen and palladium-nickel-hydrogen systems // Phys. Status Solidi A – 1972. – Vol. 11, №2. – P. K123-126.

56. Geerken B.M. Concentration and temperature dependence of the electrical resistivity of quenched  $\text{PdH}_x$  / B. M. Geerken, R. Griessen // J. Phys. F: Met. Phys. – 1983. – Vol. 13, №5. – P. 963-973.

57. Electrical resistance measurements as a function of composition of palladium - hydrogen(deuterium) systems by a gas phase method / Y. Sakamoto, K. Takai, I. Takashima et al. // J. Phys.: Condens. Matter – 1996. – Vol. 8, №19. – P. 3399-3411.